PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5 — 1. März 1936. Redaktionsschluß für Nr. 7 am 14. März 1936. — 37. Jahrgang

INHALT:

Vorträge von der 20. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 18. und 19. Januar 1936 zu Leipzig.

G. Thomer, Streuung von Röntgenstrahlen an neonähnlichen Molekülen. S. 145.

W. Scharwächter, Streuung von Röntgenstrahlen an Leitungselektronen. S. 145.

R. Suhrmann und W. Berndt, Elektrische und optische Untersuchungen über die Umwandlung von unmetallischem in metallisches Antimon. S. 146.

A. Smekal, Zum Mechanismus der Elektrizitätsleitung fester Ionenleiter. S. 150.

G. Hettner, Über Kernschwingungen und Rotationen in Molekülkristallen. S. 153.

H. Gobrecht, Absorptions- und Emissionsspektren Seltener Erdionen im Ultrarot. S. 153.

G. Aeckerlein, Neue Ergebnisse der Emanationsforschung im Erdinnern. S. 153.

H. Pose, Messungen von Kernumwandlungsprozessen bei Anwesenheit starker γ-Strahlen. S. 154.

Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Dipolverluste bei Hochfrequenz:

M. Wien, Zur Einführung. S. 155.

C. Schreck, Dipolverlustmessungen an Flüssigkeiten mit langen Wellen. S. 156.

W. Dahms, Messungen an Rohrzucker- und Lävuloselösungen. S. 158.

W. Hackel, Messung verschiedener Glassorten. S. 160.

Ch. Schmelzer, Messungen von Verlusten an verschiedenen Flüssigkeiten nach der Thermometermethode. S. 162.

G. Martin, Hochfrequenzverluste polarer Lösungen. S. 164.

K. Wirtz, Gleichgewichte von Austauschreaktionen mit Deuterium. S. 165.

O. Meißer und H. Martin, Relative Konstanz bei ortsfesten Schwerependeln. S. 165.

H. Martin, Einschwingvorgänge. S. 166.

G. Barth, Verallgemeinerte Brückenschaltungen. S. 167

Berichte:

E. Bauermeister und W. Weizel, Schwingungen mehratomiger Moleküle. S. 169.

Besprechungen:

E. Thienhaus, Das akustische Beugungsgitter und seine Anwendung zur Schallspektroskopie. S. 184.

Nachrichten. S. 184.

VORTRÄGE VON DER 20. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 18. UND 19. JANUAR 1936 ZU LEIPZIG.

G. Thomer (Leipzig), Streuung von Röntgenstrahlen an neonähnlichen Molekülen.

Um den Einfluß verschiedener Ladungsverteilung auf das Streubild zu untersuchen, wurden die Streukurven (Streuintensität als Funktion des Winkels) von Ne, H_2O, NH_3, CH_4 gemessen. Bei dieser Reihe hat man in allen Fällen die Gesamtelektronenzahl 10, aber, entsprechend der verschiedenen Verteilung der positiven Ladungen, eine verschiedene Struktur der negativen Ladungswolke. Die experimentellen Kurven zeigen nun sehr deutlich die systematischen Abweichungen. Die dichteste Packung der Elektronen ist beim Ne realisiert; mit zunehmender H-Zahl zeigen die Kurven immer steileren Abfall entsprechend der Auflockerung der Ladungswolke, die bedingt ist erstens durch die kleinere Ladung des Zentralkerns, zweitens durch die Anwesenheit der H-Kerne. Bei großen Winkeln, wo die inkohärente Strahlung überwiegt, streben die Kurven demselben Grenzwert zu. Zur theoretischen Darstellung der einzelnen Kurven kann man, wie sich zeigt, in guter Näherung die Moleküle als einatomig-kugelsymmetrisch behandeln und den Einfluß der H-Kerne in besonderer Weise berücksichtigen. Die genaue Diskussion dieser Ergebnisse sei jedoch der späteren ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten, die demnächst in dieser Zeitschrift erfolgt.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

W. Scharwächter (Leipzig), Streuung von Röntgenstrahlen an Leitungselektronen.

Man darf erwarten, aus der Röntgenstreuung an Metallen etwas über die Leitungselektronen aussagen zu können, da ihr Fehlen im Atomverband den Atomformfaktor des betreffenden Atoms ändern muß. Diese Änderung liegt aber bei sehr kleinen Winkeln und fällt für die kohärente Streustrahlung vor den ersten Interferenzring,

so daß nur die Beobachtung des inkohärenten kontinuierlichen Untergrundes Erfolg verspricht. Es wurden daher Streuversuche an Beryllium durchgeführt und die erhaltene Winkelabhängigkeit der inkohärenten Streustrahlung verglichen mit der theoretisch für neutrales Beryllium errechneten und der für Be^{++} einschließlich der zwei freien Leitungselektronen. Diese letzteren dürfen allerdings nicht als völlig frei strahlend angenommen werden, sondern infolge der Fermi-Verteilung muß der von ihnen gelieferte Beitrag – wie P. Debye in einer für die Mendelejeff-Festschrift 1934 verfaßten Rechnung zeigte – statt über alle Streuwinkel konstant zu bleiben, bei dem Winkel o mit dem Wert o beginnen und wird erst allmählich den für ein völlig freies Elektron geforderten Wert erreichen. Die Versuchsergebnisse zeigten sich in guter Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen. Vorversuche hatten gezeigt, daß der Reinheitsgrad des im Handel erhältlichen Berylliums nicht genügt, die Versuche wurden deshalb mit reinstem Beryllium ausgeführt, das uns von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt und von Dr. Kroll in Luxemburg durch Destillation auf einen Reinheitsgrad von 99,97 Proz. gebracht wurde[1]). Eine genauere Darlegung der Versuche und der daraus folgenden Ergebnisse sei der Dissertation vorbehalten, die – ebenso wie die Rechnungen P. Debyes – demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen wird.

1) Beiden sei für das freundliche Entgegenkommen auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

R. Suhrmann und W. Berndt (Breslau), Elektrische und optische Untersuchungen über die Umwandlung von unmetallischem in metallisches Antimon.

Werden Metalldämpfe auf einer stark gekühlten Unterlage in kompakter Form niedergeschlagen, so vermögen sich die beim Auftreffen sofort festgefrorenen Dampfmolekeln nicht in einem gut ausgebildeten Kristallgitter anzuordnen und man erhält das Metall in ungeordneter, nur schwach leitender Phase. Wie Suhrmann und Barth zeigten[1]), nimmt jedoch der elektrische Widerstand solcher Metallschichten beim Erwärmen allmählich bis auf das 10- bis 15fache ab; gleichzeitig wächst der Widerstandstemperaturkoeffizient, der zu Anfang um mehrals eine Zehnerpotenz kleiner als der des kristallinen Metalls ist, an und erreicht schließlich den Wert des kristallinen Materials. Parallel mit der Abnahme des Widerstandes geht ein Anwachsen des Lichtreflexionsvermögens, das schließlich ebenfalls die Werte des kristallinen Materials annimmt.

Außer der Kondensation einer ungeordneten metallischen Phase ist auch das Zustandekommen eines ungeordneten unmetallischen Zustandes denkbar. In diesem Fall erhält man gewissermaßen einen stark komprimierten, festgefrorenen Dampf, der bei genügend hoher Temperatur in den metallischen Zustand übergeht und hierbei gleichzeitig ein Kristallgitter ausbildet. Die ungeordnete unmetallische Phase ist vor allem dann zu erwarten, wenn sich der Metalldampf in Schichtdicken von nur wenigen mμ und bei sehr tiefen Temperaturen niedergeschlagen hat.

In der Tat berichten Kramer und Zahn[1]) über die Herstellung derartiger amorpher Metallschichten, welche anfänglich eine sehr geringe Leitfähigkeit besaßen, die beim Erwärmen auf eine für jedes Metall charakteristische Temperatur, die „Umwandlungstemperatur", plötzlich stark zunahm. Besonders auffallend war die Leitfähigkeitszunahme bei Antimon, wo sie sogar bei einer Schicht, deren Dicke zwischen 100 und 1000 mμ lag, auf das 10^4fache anwuchs. Kramer und Zahn stellten die Schichten, bei denen sie große Leitfähigkeitsänderungen beobachteten, durch Kathodenzerstäubung in strömendem Wasserstoff oder Argon her. Es ist daher nicht ganz ausgeschlossen, daß die Größe der Widerstandsänderung durch adsorbierte Gase, die von frisch aufgedampften, gekühlten Metalloberflächen bekanntlich heftig aufgenommen werden, beeinflußt wurde. Auf diese Weise ist vielleicht ihr Befund zu erklären, daß die im Hochvakuum aufgedampften Schichten „dem normalen Metall in ihrem Verhalten viel näher ständen als die durch Kathodenzerstäubung hergestellten".

Befinden sich die bei tiefen Temperaturen in geringer Schichtdicke aufgedampften Metalle tatsächlich in einem nahezu unmetallischen Zustand, so sollten sie, wie Metalldämpfe, ein linienhaftes Absorptionsspektrum zeigen, dessen Linien allerdings wegen der großen Nähe der Nachbarmolekeln stark verbreitert sein müßten. Nach dem Übergang in den metallischen Zustand sollten die Absorptionsbanden verschwunden sein.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir Antimondämpfe auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Quarzfläche im Hochvakuum niedergeschlagen und das Absorptionsspektrum unmittelbar nach der Kondensation mit dem

1) R. Suhrmann und G. Barth, Physik. Zeitschr. **35**, 971, 1934.

1) J. Kramer und H. Zahn, Naturw. **20**, 792, 1932; Zeitschr. f. Phys. **86**, 413, 1933; J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934.

nach dem Erwärmen über die „Umwandlungstemperatur" erhaltenen verglichen.

Bevor wir die Absorptionsspektren photographierten, ermittelten wir die „Umwandlungstemperatur". Zu diesem Zweck verdampften wir Antimon aus einer Wolframspirale und kondensierten den Antimondampf im Hochvakuum auf die ebene Wandung eines mit flüssiger Luft gekühlten Quarzgefäßes[1]), das mit Elektrodenzuführungen für die Widerstandsmessungen versehen war[2]), und verfolgten die Widerstandsabnahme während der Erwärmung von der Temperatur der flüssigen Luft auf 150° C.

Die bei drei Versuchen erhaltenen Ergebnisse zeigt Fig. 1. Der Widerstand ist im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Beim ersten und dritten Versuch wurde während der Erwärmung nicht rückgekühlt. Beim zweiten Versuch wurde die Schicht zunächst von 88° abs. (*A*) auf 190° abs. erwärmt (*B*) und dann wieder auf 84° abs. abgekühlt (*B'*). Der hiernach gemessene Widerstand (*B'*) lag merkwürdigerweise höher als zu Anfang[3]) (*A*), obwohl der Widerstandsverlauf zwischen *B* und *B'*, der zweimal hintereinander gemessen wurde, vollkommen reversibel war.

Bemerkenswerterweise nimmt der Widerstand zwischen *B'* und *B* mit zunehmender Temperatur reversibel ab[4]). Anscheinend wird die Zahl der Leitungselektronen bei abnehmender Temperatur verkleinert, bei zunehmender vergrößert. Beim weiteren Erwärmen über *B* hinaus auf 278° abs. (*C*) nahm der Widerstand plötzlich auf etwa den tausendsten Teil ab (*D*). Daß diese Abnahme nicht durch Kontaktverbesserung bedingt war, darf man wohl aus der Lage der Zwischenpunkte und aus der Wiederholbarkeit dieser Erscheinung schließen. Wurde die Schicht nun von 316° abs. (*D*) auf 84° abs. (*D'*) abgekühlt, so nahm ihr Widerstand beim Wiedererwärmen reversibel mit der Temperatur zu (*D'*, *D*). Beim weiteren Erwärmen über 316° abs. (*D*) hinaus bis 424° abs. (*E*) fiel der Widerstand wieder etwas (*E*) und zeigte dann beim Abkühlen (*E'*) und Wiedererwärmen (*E*) normales metallisches Verhalten. Der Temperaturkoeffizient zwischen 84° abs. und 424° abs. betrug jetzt

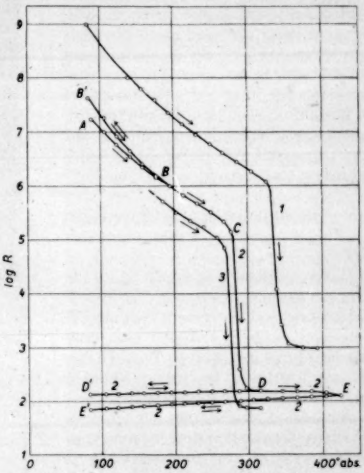
$$\frac{R_{424} - R_{84}}{R_{273} \cdot 340} = 1{,}6 \cdot 10^{-3},$$

während der für kristallines Antimon ermittelte[1])

$$\frac{R_{195} - R_{81}}{R_{273} \cdot 114} = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$$

beträgt. Der Temperaturkoeffizient der erwärmten Antimonschicht nähert sich also dem des kristallinen Materials bereits auf etwas weniger als den halben Betrag. Nach der „Umwandlung" verhält sich die Antimonschicht so wie die im ungeordneten metallischen Zustand befindlichen, von Suhrmann und Barth studierten Metallschichten, deren Widerstandstemperaturkoeffizient sich mit zunehmender Erwärmung dem des grobkristallinen Materials allmählich annähert. Hieraus ist zu schließen, daß die „Umwandlung" nicht in der Änderung einer bereits kristallinen Modifikation bestehen kann.

Da Kramer und Zahn bei ihren anomalen Antimonschichten bei Belichtung mit einer 25-Watt-Lampe im Abstand von 25 cm unter Zwischenschaltung einer Wasserküvette von



Änderung des Widerstandes (in logarithmischem Maß) von Antimon mit zunehmender Temperatur

Fig. 1.

[1]) Bevor sich der Dampf auf der Quarzfläche niederschlug, befand sich vor dieser eine Blende, die nach einiger Zeit magnetisch zur Seite gedreht wurde. Auf diese Weise konnte man die Kondensation von etwaigen anfänglich verdampfenden Verunreinigungen verhindern. Während des Verdampfens bei laufenden Pumpen bemerkten wir keine Verschlechterung des Vakuums (Klebvakuum).

[2]) Die Meßanordnung ist im Prinzip die gleiche wie die von Suhrmann und Barth benutzte. Vgl. die demnächst erscheinende ausführliche Darstellung der Untersuchungen dieser Autoren.

[3]) Die gleiche Beobachtung wurde auch bei einem vierten Versuch gemacht, bei dem wir ebenfalls noch einmal einkühlten.

[4]) Solche Beobachtungen haben auch Kramer und Zahn gemacht.

[1]) A. Eucken und G. Gehlhoff, Verh. d. D. Physik. Ges. **14**, 169, 1912.

2 cm Dicke eine Widerstandsabnahme um 8 Promille feststellten, untersuchten wir unsere mit flüssiger Luft gekühlte Antimonschicht auch daraufhin, und zwar vor und nach der Umwandlung. Wir konnten jedoch bei Belichtung mit einer Quecksilberpunktlampe in 20 cm Abstand bei 35 Watt Belastung keinen Einfluß der Belichtung beobachten, obwohl vor der Umwandlung Widerstandsänderungen > 3 Promille, nach der Umwandlung Widerstandsänderungen $> 0{,}05$ Promille einen merkbaren Galvanometerausschlag hervorgerufen hätten.

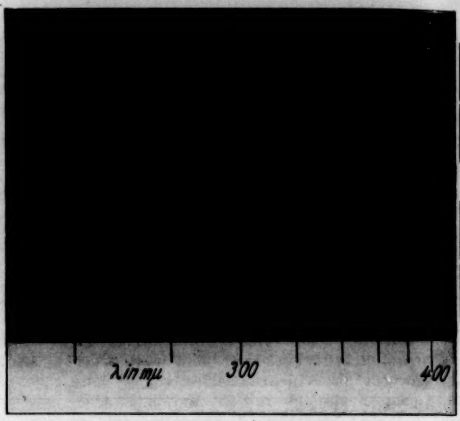


Fig. 3. Absorptionsspektren einer durchscheinenden Antimonschicht bei abgestuften Belichtungszeiten: a) Nach dem Aufdampfen bei 77° abs. b) Nach dem Erwärmen auf 373° abs. und Wiedereinkühlen auf 77° abs. Lichtquelle: Wasserstofflampe.

Während die Übergangstemperatur aus dem unmetallischen in den metallischen Zustand im ersten Versuch bei etwa 325° abs. liegt, vollzieht sich diese Umwandlung im zweiten Versuch bei etwa 280° abs. und im dritten Versuch bei etwa 270° abs. Die „Umwandlungstemperatur" scheint danach von der Schichtdicke abzuhängen, die im ersten Versuch 15 mμ, im zweiten Versuch 35 mμ und im dritten Versuch 109 mμ betrug[1]). Kramer und Zahn geben für Antimon eine „Umwandlungstemperatur" von 446° abs. an. Da

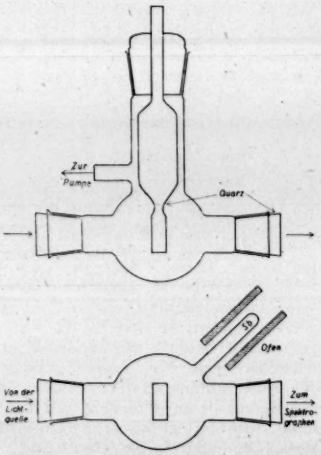


Fig. 2. Absorptionszelle.

die „Umwandlungstemperatur" bei unseren Versuchen um so tiefer lag, je größer die Schichtdicke war, und da Kramer und Zahn ihre höhere Umwandlungstemperatur mit wesentlich dickeren Schichten erhielten, ist die Verschiedenheit ihres und unseres Befundes vielleicht auf den Gasgehalt ihrer Antimonschichten zurückzuführen. Auch nach Angaben von Murmann[2]) wird der Übergang von „amorphem" in „kristallines" Antimon durch gleichzeitig niedergeschlagenes, in der Antimonschicht enthaltenes Quecksilber erschwert.

Nachdem wir das Vorhandensein und die ungefähre Lage der „Umwandlungstemperatur" unserer blaugrün durchscheinenden Antimonschichten ermittelt hatten, dampften wir in dem in Fig. 2 wiedergegebenen Absorptionsgefäß eine etwa gleichdicke Schicht auf eine mit flüssigem, reinem Stickstoff gefüllte Quarzküvette (Schichtdicke 1 cm) auf und photographierten das Absorptionsspektrum solcher Schichten. Um zu verhüten, daß sich im Stickstoff Sauerstoff und andere Gase kondensierten, stand das Ansatzrohr der Quarzküvette in Verbindung mit dem

1) Diese Zahlen sind aus der durch quantitative chemische Analyse bestimmten Antimonmenge unter Benutzung der Dichte des normalen Antimons berechnet; es kann sich also, genau genommen, nur um eine Mengenangabe pro Flächeneinheit handeln, da über die tatsächliche Dichte der Antimonschichten nichts bekannt ist. Die Analyse beruht auf der Überführung des in Form von $Sb(NO_3)_3$ gelösten dreiwertigen Antimons in das fünfwertige durch Zusatz von 0,002 n Jodlösung, die den Stärkeindikator bei Jodüberschuß blau färbt (Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., S. 357). Der Fehler in den Dickenangaben dürfte 5 Proz. nicht überschreiten.

2) Zeitschr. f. Phys. **54**, 755, 1929.

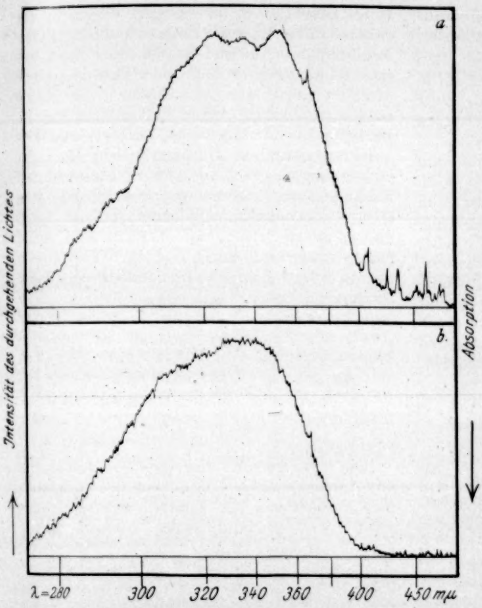


Fig. 4. Photographisch registrierte Schwärzungskurven zweier Spektren aus Fig. 3. a) Nach dem Aufdampfen der Antimonschicht bei 77° abs. b) Nach dem Erwärmen auf 373° abs. und Wiedereinkühlen auf 77° abs.

verschlossenen Dewargefäß, das mit einem Überdruckventil versehen war. Als Lichtquelle diente ein mit 1500 Volt und 0,7 Amp. betriebenes Wasserstoffentladungsrohr, das im Ultraviolett ein kontinuierliches Spektrum liefert.

Wie man aus Fig. 3a ersieht, zeigt das Absorptionsspektrum der bei 77° abs. aufgedampften und auf dieser Temperatur belassenen Antimonschicht eine Reihe verhältnismäßig breiter Absorptionsbanden. Erwärmt man die Schicht auf 373° abs.

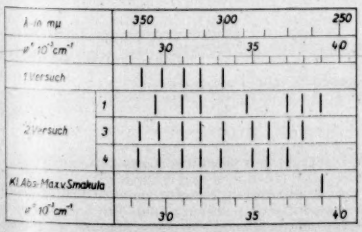


Fig. 5. Absorptionsmaxima in Antimonschichten.

und kühlt sie dann wieder mit flüssigem Stickstoff ein, so sind die Banden verschwunden (Fig. 3b)[1]. Da die in Fig. 3a als dunkle Streifen vorhandenen Absorptionsbanden in der Reproduktion nicht besonders gut zu erkennen sind, geben wir in Fig. 4a und b zwei photographisch registrierte Schwärzungskurven wieder; in Fig. 4a treten die im Schwärzungsmaximum des Negativs liegenden Banden jetzt deutlich hervor. Im langwelligen Spektralgebiet ist die Absorption nach der Umwandlung größer als vorher, so daß die dort befindlichen Wasserstofflinien in der registrierten Kurve nicht mehr deutlich sichtbar sind. Die spektrale Lage der Absorptionsmaxima ist in Fig. 5 auf Grund der einzelnen Mikrophotogramme schematisch eingetragen. Sie stimmt bei beiden Versuchen überein, und zwar zeigen die Schwingungszahlen etwa gleichen Abstand. In Fig. 5 sind ferner die von Smakula[2]) an dünnen, bei Zimmertemperatur aufgedampften Antimonschichten erhaltenen kleinen Absorptionsmaxima eingezeichnet; sie stimmen mit den von uns an unmetallischen Antimonschichten gefundenen Banden nicht überein[3]). Auch eine Zuordnung der von uns beobachteten Absorptionsbanden zu den in der Literatur angegebenen[4]) Absorptionslinien und -banden des Antimondampfes ist nicht möglich. Dies könnte allerdings daran liegen, daß diese Untersuchungen an Antimondampf vorgenommen wurden, der eine Temperatur zwischen 1000 und 2300° C besaß, während wir das Antimon aus einem Glasrohr heraus bei 450° C verdampften. Bei dieser niederen Temperatur könnte der Molekularzustand des Dampfes ein anderes Absorptionsspektrum verursachen.

1) Die Spektralaufnahmen in Fig. 3a und 3b sind mit Belichtungszeiten von 80 Sekunden, 4 Minuten, 12 Minuten und 36 Minuten erhalten worden; bei der Herstellung der Positive wurde die Verschiedenheit der Belichtungszeiten zum Teil wieder ausgeglichen.

2) A. Smakula, Zeitschr. f. Phys. **88**, 114, 1934.

3) Smakula schreibt seine Maxima dem kristallinen Zustand zu, da sie bei sehr langsam aufgedampften (bei Zimmertemperatur kondensierten) „kolloidalen" Silberschichten nur sehr schwach ausgeprägt sind.

4) F. Charola, Physik. Zeitschr. **31**, 457, 1930.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Adolf Smekal (Halle), Zum Mechanismus der Elektrizitätsleitung fester Ionenleiter.

1. Die elektrischen Leitungseigenschaften kristallisierter Ionenleiter konnten bisher nur in allgemeinen Umrissen verstanden werden. Zwar hat es sich als möglich erwiesen, alle empirischen Tatsachen zu einem einheitlichen widerspruchsfreien Bilde zusammenzufassen[1]). Danach sind im wesentlichen zwei Erscheinungsgruppen zu unterscheiden, eine strukturunempfindliche „Gitter"leitung und eine strukturempfindliche „Stör"leitung. Von der „Stör"leitung kann die qualitative Aussage als gesichert gelten, daß sie auf Ionenwanderung längs innerer Grenzflächen des Kristallmaterials beruht[2]) und mit verhältnismäßig groben Kristallbaufehlern zusammenhängt[3]). Für die „Gitter"leitung dagegen war bis vor kurzem nur der Nachweis verfügbar, daß sie mit einer dauernden Aufrechterhaltung der Idealgitteranordnung unvereinbar ist[4]). Über die Art der mit ihr zu verknüpfenden thermisch-reversiblen Fehlordnungsprozesse bestanden erhebliche Meinungsverschiedenheiten. Es ist insbesondere die Auffassung vertreten worden, daß die Fortbewegung der Leitungsionen über die geringfügigen, zwischen den normalbesetzten Gitterpunkten befindlichen Gitterhohlstellen oder „Zwischengitterplätze" erfolgen müsse[5]), wofür nach einer Abwandlung dieser Ansicht das Bestehen geringer Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Ionenkristalls als notwendig oder zumindest förderlich betrachtet werden sollte[6]). Die Schwierigkeiten dieser Vorstellungen, z. B. der Bewegung von Ionenkugeln durch Gitter aus dichtesten Ionenkugelpackungen[7]), blieben ungeklärt.

2. Vor kurzem hat nun Schottky einen sehr einleuchtenden Mechanismus für die „Gitterleitung" vorgeschlagen[8]), der die erwähnten Schwierigkeiten vermeidet und die Aussicht auf eine rechnerische Erfassung der Leitungsvorgänge eröffnet. Er hat hierzu einen Fehlordnungstypus benutzt, der bereits ganz allgemein als eine mögliche Art von primären Baufehlern der Realkristalle betrachtet worden war[1]), mit der entscheidenden Hinzufügung der Temperaturabhängigkeit der Anzahl solcher Baufehler. Schottky zeigte, daß ein aus gleichwertigen Ionen aufgebautes Gitter ohne Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung eine bestimmte Anzahl unbesetzter Kationenplätze haben kann, wenn gleichzeitig ebensoviele einzelne Anionenplätze unbesetzt bleiben und die fehlenden Ionenpaare den Grenzflächen des Kristalls angelagert sind. Die Konzentration x der Einzellücken beiderlei Vorzeichens ist durch

$$x = e^{-\frac{E_G - E_\oplus + E_\ominus}{2RT}} \qquad (1)$$

bestimmt, wo E_G die Gitterenergie je Mol, $E_\oplus$ und $E_\ominus$ die Einzellückenbildungsarbeiten für Kationen und Anionen darstellen. Naturgemäß wird

$$E_G > E_\oplus + E_\ominus \qquad (2)$$

vorausgesetzt[2]).

Die Gleichheit der Anzahlen von Kationen- und Anionenlücken ergibt sich aus der Annahme, daß Aufladungen der Kristalloberflächen auszuschließen seien. Für makroskopische Idealkristalle ist diese Voraussetzung zur Wiedergabe eines spezifischen Ionenleitvermögens unentbehrlich. Bei Realkristallen mit zahlreichen inneren Oberflächen und verhältnismäßig kleinen, wenn auch miteinander zusammenhängenden Idealgittergebieten wäre es dagegen denkbar, ungleich viele Lücken beiderlei Vorzeichens zuzulassen. Eine derartige Abhängigkeit vom Ausmaß der inneren Grenzflächen würde zu einer verborgenen Strukturempfindlichkeit der unempfindlichen Gitterleitung führen, die bei sehr dünnen Salzschichten fühlbar werden könnte, bisher jedoch nicht nachgewiesen ist.

3. Eine exakte Berechnung der Einzellückenbildungsarbeiten ist bisher nicht ausgeführt. Eine sehr rohe Abschätzung der dafür wesentlichen Polarisationseffekte ist auf die gleiche Art versucht worden[3]), die Born zur Berechnung von Hydratationswärmen angewendet hat. Das zu entfernende Ion wird als elektrisch geladene Kugel mit dem Radius r in einem Kontinuum mit der konstanten Dielektrizitätskonstante ε angesehen. Die Polarisationsenergie ist dann

$$\frac{\epsilon_0^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \qquad (3)$$

1) Vgl. etwa „Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle", Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 15—18, Berlin 1933; Die Physik **4**, 17—35, 1936, Nr. 1.

2) Physik. Zeitschr. **36**, 742, 1935; Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 348, 1935.

3) Vgl. eine in der Zeitschr. f. Phys. 1936 erscheinende ausführliche Behandlung der Störleitungsfragen.

4) Zeitschr. f. Phys. **45**, 869, 1927.

5) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **35**, 652, 1926; W. Jost, Journ. chem. Phys. **1**, 466, 1933.

6) C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband, 1931, S. 177.

7) Vgl. Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927.

8) W. Schottky, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **29**, 335, 1935; B. Gudden und W. Schottky, Physik. Zeitschr. **36**, 717, 1935; Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 323, 1935.

1) Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle, a. a. O., Ziff. 4 und Tabelle 3.

2) Es wird noch im einzelnen zu prüfen sein, inwieweit die Gitterenergie hier durch die (davon etwas abweichenden) Anlagerungsenergien der Ionen, bzw. Ionenpaare zu ersetzen ist.

3) W. Jost, a. a. O.; W. Schottky, a. a. O.

wo ϵ_0 die Ionenladung und r_0 den Ionenradius bedeuten. Die so berechneten Bildungsarbeiten von Kationenlücken sind negativ[1]), was bisher übersehen wurde, und es zeigt sich, daß die Abschätzung (3) unbrauchbar ist. Schon vor längerer Zeit habe ich Herrn Siefert zu einer gittertheoretischen Berechnung der Bildungsarbeiten von Einzellücken angeregt; sie ist für sämtliche Alkalihalogenide bisher unter der Voraussetzung ausgeführt, daß von der Gitterverzerrung in der Nachbarschaft der Lücke abgesehen werden kann. Man erhält so zwei- bis zweieinhalbmal kleinere Polarisationseffekte als nach Gleichung (3) und damit vernünftige positive Lückenbildungsarbeiten. Die Ungleichung (2) erweist sich hierbei vorerst nur für Alkalihalogenide mit kleinem Kation und großem Anion (*LiCl, LiBr, LiJ, NaJ*) erfüllt. Eine Berücksichtigung der Gitterverzerrungen wird Gleichung (2) für sämtliche Alkalihalogenide befriedigen müssen. Jedenfalls sind dis bisherigen gittertheoretischen Annäherungsrechnungen wesentlich zu verfeinern, bevor man eine quantitative Festlegung des Exponenten in Gleichung (1) erhoffen kann.

4. Die Ionenwanderung erfolgt nach Schottky so, daß ein Ion von einem besetzten Nachbarplatz in eine Lücke springt, wodurch der Ort der Lücke verschoben wird. Die Schwierigkeiten der Raumbeanspruchung der Leitungsionen sind hier beseitigt, die Häufigkeit der Ionensprünge wird von der Höhe der zu überwindenden Energieschwelle abhängen. Es liegt auf der Hand, daß die Sprungwahrscheinlichkeiten durch die Ioneneigenschaften und das Tempo der Wärmeschwingungen des Gitters bestimmt sein werden.

Wenn bei jeder Temperatur gleich viele Kationen- und Anionenlücken vorhanden sind, müssen im allgemeinen beide Ionenarten wanderungsfähig sein. Unterschiede in den Überführungseigenschaften können durch verschiedene Sprungwahrscheinlichkeit der beiden Ionenarten zustande kommen. Bei *NaCl* und *KCl* lassen die brauchbaren unter den bisherigen Überführungsmessungen[2]) erkennen, daß Kationen und Anionen an der Gitterleitung etwa im gleichen Ausmaß beteiligt sind. Wenn dagegen bei *AgCl* und *AgBr* reine Kationenleitung gefunden ist[3]), kann dies – entsprechend den geringen empirischen „Ablösungsarbeiten" ihrer Gitterleitvermögen – auf bevorzugt hohe Sprungwahrscheinlichkeiten zurückgeführt werden. Die Entscheidung über die Qualität der Ionenleitung kann beim Mechanismus der „Lochleitung" demnach den Sprungwahrscheinlichkeiten der Ionen zufallen und von der Lückenbildung an sich unabhängig bleiben. Es ist somit keineswegs notwendig, aus der Tatsache unipolarer Gitterleitvermögen bei *AgCl* und *AgBr* zu schließen, daß hier ein grundsätzlich anderer Leitfähigkeitsmechanismus, z. B. jener der „Zwischengitterplatz"-Wanderung, verwirklicht sein müßte. Man findet diesen letzteren Mechanismus erst beim α-*AgJ* und verwandten Stoffen, wo die Zwischengitterplätze infolge Zunahme der Anionengrößen auch ihrerseits groß geworden sind, so daß die verhältnismäßig kleinen Kationen dauernd und in willkürlicher Verteilung sowohl auf Gitter- wie auf Zwischengitterplätzen vorhanden sind[1]).

5. Ist die thermische Gleichgewichtseinstellung einer bestimmten Lückenkonzentration x gemäß Gleichung (1) auf Kosten der Energie der Wärmebewegung erfolgt, dann sollte es durch genügend rasche Abkühlung möglich sein, einen namhaften Bruchteil von x „einzufrieren" und dadurch lückenreichere Kristallzustände aufrechtzuerhalten als einem Tieftemperaturgleichgewichtszustande entsprechen würde. In Verbindung damit wurde die Frage gestellt, ob es möglich wäre, das strukturempfindliche Tieftemperaturleitvermögen auf derartige metastabile Lückenbestände zurückzuführen[2]).

Daß eine derartige Zurückführung nicht in Betracht kommen kann, ergibt sich aus der bekannten Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Gitter- und Störleitvermögen (Fig. 1) in der nur zeitlich beständige Leitfähigkeitseigenschaften abgebildet sind. Wäre die Störleitung des „Tieftemperaturgebietes" I in Wahrheit ein von der Wärmevergangenheit abhängiger und dadurch strukturempfindlich gewordener Rückstand eines Hochtemperaturgitterleitvermögens, dann müßte dieser ja einen Abbau durch langdauernde Elektrolyse zulassen. Ferner müßten Stoffe mit bipolarer Gitterleitung dann auch bipolare Störleitung besitzen; gerade für *NaCl* und *KCl* steht aber nach allen im Tieftemperaturgebiete angestellten Überführungsmessungen fest, daß ihre Störleitung eine unipolare Eigenleitung darstellt[3]). Endlich könnte eine nur auf Einzellückenwanderung beruhende

1) Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle, a. a. O., Ziff. 4 und Tabelle 3.

2) C. Tubandt, H. Reinhold und G. Liebold, Zeitschr. f. anorg. Chem. **197**, 225, 1931; weitere Schrifttum s. „Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle", a. a. O., Ziff. 18, zu Gleichung (4) und Abb. 29 daselbst.

3) C. Tubandt und H. Reinhold, Zeitschr. f. anorg. Chem. **160**, 222, 1927; Tabelle auf S. 225.

1) L. W. Strock, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25**, 441, 1934; **31**, 132, 1935; P. Rahlfs, ebenda (B) **31**, 157, 1936.

2) W. Jost, Physik. Zeitschr. **36**, 757, 1935; auf S. 759/60; B. Gudden und W. Schottky, ebenda **36**, 717, 1935, auf S. 718.

3) S. Fußnote 1, S. 150.

Tieftemperaturleitung keinen elektrisch-reversiblen Stromabfall mit ebensolcher Gegenspannungs- und Rückstandsbildung liefern, wie er für feste Ionenleiter in genügend tiefen Temperaturen ausnahmslos beobachtet ist und zu der in der Figur veranschaulichten Unterscheidung von Dauerleitvermögen k_d und wahrem Leitvermögen k_w (Fig. 1) Veranlassung gibt. — Gerade die ursächliche Verknüpfung von Störleitung und Gegenspannungsbildung ist es ja, die für die Störleitung keinen anderen Mechanismus als den der Ionenwanderung längs inneren (und äußeren) Grenzflächen zuläßt und darin durch die ultramikroskopische Sichtbarmachung solcher Grenzflächen und ihrer Veränderungen bestätigt ist[1]). Die Störleitung ist dadurch als ein selbständiger, von der Gitterleitung grundsätzlich verschiedenartiger Vorgang gekennzeichnet.

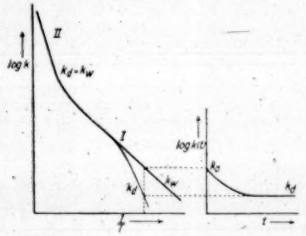


Fig. 1. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der zeitlich beständigen Leitfähigkeitseigenschaften von kristallisierten reinen Ionenleitern.

k_d = Dauerleitvermögen, k_w = wahres Leitvermögen. Im „Tieftemperaturgebiet" I sind alle Leitfähigkeitseigenschaften strukturempfindlich, im „Hochtemperaturgebiet" II sind sie struktur u n empfindlich. Die Nebenfigur zeigt den zeitlich-reversiblen Abfall des Leitvermögens bei einer Meßtemperatur aus dem stets in I gelegenen Gegenspannungsgebiet ($k_w \neq k_d$).

6. Da die Gitterleitung auf Fehlordnungsprozessen beruhen muß (§ 1), und Fehlordnungsstellen eingefroren werden können, darf jedenfalls erwartet werden, daß im Tieftemperaturgebiet auch zeitlich unbeständige Leitfähigkeitseigenschaften möglich sind, die als „strukturempfindlicher Gitterleitungsanteil" zur Störleitung hinzutreten. Die Abtrennung solcher Gitterleitungsanteile ist dadurch erschwert, daß auch die Störleitung zeitlich unbeständige Anteile besitzt, die in unverformten Kristallen entweder auf räumliche Umordnung oder direkte Mitwirkung geringer Fremdstoffmengen des Kristallmaterials zurückzuführen sind. Bisher sind alle elektrisch irreversiblen Tieftemperaturleitfähigkeitsabnahmen als „elektrolytische Reinigungs"vorgänge gedeutet worden. Die systematischen Versuchsreihen über den Einfluß der Wärmevergangenheit auf die Störleitung, die an Steinsalzkristallen verschiedensten Reinheitsgrades von Kassel angestellt wurden[1]), enthalten jedoch Beobachtungen, deren nähere Durchrechnung für das Bestehen eines von Fremdstoffwirkungen unabhängigen strukturempfindlichen Gitteranteils spricht. So ist an einem Kristallmaterial, dessen Reinheit auf Grund der Temperaturabhängigkeit seines wahren Störleitvermögens ausreichend beurteilt werden kann[2]), nach Wärmebehandlung bei 600° C und anschließender Abkühlung auf 138° C mit 40—100stündiger Elektrolyse der Eintritt elektrisch beständiger Gleichgewichtszustände erzielt worden, wobei irreversible Leitfähigkeitsabnahmen bis um 30 Proz. des Beginnwertes eintraten. Ein so großer Leitfähigkeitsunterschied sollte durch fremde Leitungsionen nicht zustande kommen können. Auch die zahlreichen Beobachtungsergebnisse über den Einfluß der Dauer der Wärmebehandlung und den Abstand ihrer Temperaturlage von jener der Dauerelektrolyse würden qualitativ mit einem Bestehen und allmählichen Abbau eines „strukturempfindlichen Gitterleitungsanteils" im Tieftemperaturgebiete vereinbar sein. Dagegen fehlen bisher Messungen über das Verhalten der Gegenspannungsbildung während der in Betracht kommenden Dauerelektrolysen im Tieftemperaturbereich. Wegen der hervorgehobenen grundsätzlichen Verschiedenheit von Störleitung und Gitterleitung (§ 5) könnte die Unveränderlichkeit des Störleitungsanteils an einer Unveränderlichkeit der Gegenspannungsbildung während der Dauerelektrolyse erkannt werden. Wenn nach Herstellung eines der oben erwähnten elektrischen Gleichgewichtszustände eine neuerliche mildere Wärmebehandlung irreversible Leitfähigkeitsabnahmen bei unveränderlicher Gegenspannungsbildung liefern sollte, dann würde der allmählich verschwindende Leitfähigkeitsanteil als strukturempfindlicher Gitteranteil gesichert sein.

7. Abgesehen von der gewöhnlichen Wärmeausdehnung sind die mit Selbstdiffusion und Ionenleitung verknüpften Fehlordnungen die einfachsten thermischen Anregungszustände der Kristallgitter, an denen eine Elektronenanregung unbeteiligt ist. Beruhen diese Fehlordnungszustände auf Einzellückenbildungen, dann bedeuten sie den kontinuierlichen Übergang dichtest gepackter Gitter in einfache Typen von „Lückengittern" — einen Bautypus, dessen Verwirklichung als normaler Gitterzustand in Bestätigung

1) S. Fußnoten 2 und 3, S. 150.

1) M. Kassel, Zeitschr. f. Phys. **90**, 287, 1934.
2) Zeitschr. f. Phys. 1936.

einer Voraussage von Laves[1]) bereits für eine Reihe von Stoffen sichergestellt ist[2]), ohne daß hierzu Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung erforderlich wären[3]).

1) F. Laves, Zeitschr. f. Krist. **73**, 263, 1930.
2) Z. B. für γ-Al_2O_3 und γ-Fe_2O_3.
3) Bei C. Wagner, Physik. Zeitschr. **36**, 721, 1935; Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 327, 1935 sind nur die für reine Ionenleiter weniger charakteristischen Fälle genannt, die an das Bestehen stöchiometrischer Unschärfen gebunden sind.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik der Martin-Luther-Universität.

G. Hettner (Jena), Über Kernschwingungen und Rotationen in Molekülkristallen[1]).

Die Untersuchungen, über die berichtet wurde, betreffen die Frage, wie Kernschwingungen und Rotation von Molekülen, die bei tiefen Temperaturen ein Molekülgitter bilden, durch den Gitterverband beeinflußt werden. Messungen wurden bisher an den festen Halogenwasserstoffen und am festen Kohlendioxyd ausgeführt. Die Untersuchung des Absorptionsvermögens von dünnen Schichten von *HCl*, *HBr* und *HJ* ergab in derjenigen Spektralgegend, in der die Rotationsschwingungsbanden der freien Gasmoleküle liegen, Banden ohne Feinstruktur, nur wenig gegenüber den Banden der Gase nach langen Wellen verschoben. Die Kernschwingung bleibt also fast unverändert erhalten. *HCl* besitzt in der α-Form eine Doppelbande, in der β-Form eine einfache Bande. *HBr* und *HJ*, die von J. Zunino untersucht wurden, zeigen einfache Banden. Isochromatenmessungen ergeben bei *HCl* sprunghafte Änderung der Bande am Umwandlungspunkt, bei *HBr* Knicke an den Umwandlungspunkten, bei *HJ* keine merkliche Unstetigkeit. Messungen der Dielektrizitätskonstanten von festem *HCl* (gemeinsam mit R. Pohlman) ergeben einen Sprung von etwa 3 auf 16 beim Umwandlungspunkt, außerdem Absorption in der Nähe der Umwandlung. Hiernach ist freie Drehbarkeit der Moleküle oberhalb des Umwandlungspunktes, feste Orientierung unterhalb und Drehbarkeit mit einer Art von Reibung in einem Übergangsgebiet anzunehmen.

Die Untersuchung des festen Kohlendioxyds im Gebiet der Kernschwingungsfrequenzen durch W. Dahlke ergab, daß die beiden aktiven Grundschwingungen und zwei Kombinationsschwingungen des Gases mit geringen Änderungen auch im Kristallgitter erhalten bleiben; überraschenderweise treten auch solche Absorptionsmaxima auf, die beim Gas von der Rotationsstruktur der Banden herrühren.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

H. Gobrecht (Dresden), Absorptions- und Emissionsspektren Seltener Erdionen im Ultrarot[1]).

Es sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Oktohydrosulfate der Seltenen Erden photographisch bis 12300 A bei tiefer Temperatur aufgenommen. Man kann die Fluoreszenzspektren als Übergänge zu den Multiplettkomponenten des Grundterms deuten. Aus der Gesamtaufspaltung ergibt sich die Abschirmungszahl zu 34,3 bis 35,3. Die Komponenten zeigen Abweichungen von der Intervallregel.

1) Die Arbeit erscheint demnächst in den Annalen der Physik.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

G. Aeckerlein (Freiberg), Neue Ergebnisse der Emanationsforschung im Erdinnern.

Der Gehalt an Radiumemanation in 1 ccm des Porenvolumens im Erdinnern (ϱ_{Em}), der Gehalt an Radium in 1 ccm Gestein (ϱ_{Ra}) und das Verhältnis beider Größen $V = \frac{\varrho_{Em}}{\varrho_{Ra}}$ geben überraschende Aufschlüsse über physikalische und strukturelle Eigentümlichkeiten des Gesteins. Die Messung erfolgt bei Tiefbohrungen. Bei diesen nimmt das im Bohrkanal angesammelte Wasser die *RaEm* aus dem Porenvolumen auf. Nach Wiederaustreiben wird sie in üblicher Weise gemessen, während die Radiumgehalte des Gesteins mit dem Zählrohr ermittelt werden.

Es überrascht zunächst der relativ hohe Gehalt an *RaEm* im Porenvolumen, d. h. das große Verhältnis V ($^1/_{10}$ und darüber), das kaum vereinbar ist mit der Vorstellung einer homogenen Verteilung des *Ra* in homogenem Gestein, dagegen verständlich wird bei der Annahme einer Konzentrierung des *Ra* auf den Grenzflächen zwischen den Kristallindividuen des kristallinischen Gefüges. ϱ_{Em} und ϱ_{Ra} sowie V erscheinen erhöht in Gesteinsspalten und Gängen und deren Nachbarschaft, was eine „Prognose" dieser Strukturstörungen beim Bohrbetrieb ermöglicht, also wichtig für den Bergbau und das Aufsuchen von Wasser ist. Auch ob die Spalten trocken oder wasserführend sind, läßt sich bis zu einem gewissen Grade erkennen.

Die Kurve, die ϱ_{Em} als Funktion der Tiefe darstellt, zeigt im allgemeinen größte Ähnlichkeit mit der Kurve für ϱ_{Ra}, ist jedoch gegen diese nach geringerer Tiefe zu verschoben. Für diese Verschiebung wird mit allem Vorbehalt zunächst

1) Da ein Teil der zugrunde liegenden Arbeiten schon in der Zeitschrift für Physik (**78**, 141, 1932; **89**, 234, 1934) erschienen ist und die übrigen ebenda erscheinen werden, kommt hier nur eine Inhaltsangabe des Vortrags zum Abdruck.

als einzige Erklärungsmöglichkeit das vertikale Aufsteigen eines Agens angesehen, das im kompakten, unzerklüfteten Gestein nur Gas sein kann, das unter dem Druck der Tiefe als „Erdwind" von minimalster Geschwindigkeit aufsteigt. Diese Deutung wird dadurch unterstützt, daß mit zunehmender Tiefe – also wohl abnehmendem Porenquerschnitt – die Verschiebung der ϱ_{Em}-Kurve gegen die ϱ_{Ra}-Kurve im allgemeinen wächst, wie es ja auch mit der Geschwindigkeit v des Erdwindes der Fall sein wird. Ferner dadurch, daß die Verschiebung – und ebenso offenbar v – null wird da, wo eine durchlässige horizontale Schicht mit extrem großem Porenquerschnitt (z. B. Grundwasserbett) vorhanden ist. Ebenso zeigen sich Abnahmen der Verschiebung, die vermuten lassen, daß in der Nähe verlaufende Klüfte mit vertikaler Ausdehnung die Stromlinien des Erdwindes in sich hineinziehen und damit die Geschwindigkeit in der Nachbarschaft herabsetzen.

Somit ermöglicht diese radiologische Methode eine Art von Sehen im Erdinnern. Weitere Deutungsmöglichkeiten der experimentellen Ergebnisse sind zu erwarten, sobald die geologischen Unterlagen vollständig gegeben sein werden. Ausführliche Veröffentlichung erfolgt dann.

Freiberg i. Sa., Institut für Physik und Radiumkunde der Bergakademie.

H. Pose (Halle a. d. S.), Messungen von Kernumwandlungsprozessen bei Anwesenheit starker γ-Strahlen.

Bei der geringen Ausbeute an einzelnen Kernumwandlungsprozessen ist die Verwendung energiereicher α-Strahlen von großer Bedeutung. Sei es, daß diese α-Strahlen selbst zu Kernumwandlungen verwendet werden, sei es, daß sie erst aus *Be* Neutronen auslösen, die nun ihrerseits Kernumwandlungen hervorrufen sollen, immer tritt die begleitende γ-Strahlung als erhebliche Störung auf, und es ist die Frage nach der Leistungsfähigkeit der Apparatur nahezu gleich der Frage, wieweit sich die Stör-γ-Strahlung reduzieren läßt.

Die durch den statistischen Charakter der γ-Emission bedingte statistische Schwankung des γ-Ionisationsstromes ist gegeben durch $F = \pm i\sqrt{nT}$, wo n die Zahl der Ionisationseffekte in der Meßkammer pro Zeiteinheit, T die Einstelldauer der Apparatur und i die mittlere Ionenmenge des einzelnen Ionisationseffektes bedeuten. n läßt sich durch Verwendung von Materialien geringen Atomgewichtes für die Ionisationskammer und durch Panzerung des direkten Strahlenganges Präparat–Kammer reduzieren. i ist durch die Größe der Ionisationskammer gegeben. T ist recht klein beim Elektronenröhrenverstärker und beim Spitzenzähler, dagegen beim Duantenelektrometer relativ groß. Dies bereitete der Elektrometerapparatur bisher große Schwierigkeiten, die jedoch durch besondere Kammeranordnungen behoben werden können[1]).

In experimenteller Hinsicht dürften in diesem Zusammenhange in erster Linie einige Versuche interessieren, die mit Neutronen, herrührend aus einem *Em-Be*-Gemisch, angestellt wurden. Eine *Al*-Kammer wurde mit Neutronen bestrahlt, wobei das Neutronenpräparat von der Kammer durch eine 6 cm dicke Wolframschicht getrennt war. Bei Anwesenheit des Neutronenstrahlers traten Korpuskularstrahlen in der Ionisationskammer auf, deren Anzahl bei Variation der Gasfüllung der Ionisationskammer sich unwesentlich änderte und deren Anzahl beim Zwischenschalten von Paraffin zwischen Präparat und Kammer sich auf das Mehrfache steigerte. Die Ionenmenge der Einzelstöße variierte, bedingt durch den geometrischen Bau der Ionisationskammer, innerhalb weiter Grenzen, so daß eine Entscheidung über die Reichweite der Korpuskularstrahlen nicht getroffen werden kann. Nach Maßgabe des Ionisationsbetrages handelt es sich sehr wahrscheinlich um α-Strahlen.

Vergleicht man die Ausbeute an Zertrümmerungsprozessen mit den Angaben von Fermi und Mitarbeitern[2]), so ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung. Fermi und Mitarbeiter geben die Ausbeute an in Einheiten i, wobei i die Zahl der von 1 mg *Be-Em*-Gemisch in 1 cm Abstand von der Substanz innerhalb eines Gramms der Substanz pro Zeiteinheit erzeugten Kernumwandlungen ist. Fermi und Mitarbeiter finden für i beim *Al* $i = 0{,}8$ bzw. $i = 0{,}5$, während die hier vorliegenden Messungen, wenn man annimmt, daß die α-Strahlen eine Substanzschicht von $5\,\mu$ *Al* noch durchdringen können, einen Wert $i \sim 0{,}4$ liefern. Es scheint demnach, daß die Richtigkeit der Fermischen Annahme für die Erzeugung künstlicher Aktivitäten durch Neutronen, gegeben durch die Kernumwandlungsgleichungen

$$M^{27}_{13} + n^1_0 \rightarrow Na^{24}_{11} + He^4_2$$
$$Na^{24}_{11} \rightarrow Mg^{24}_{12} + El,$$

nunmehr auch durch direkten Nachweis der α-Umwandlung entsprechend der ersten Gleichung erwiesen ist[3]).

1) Ausführliche Veröffentlichung demnächst in der Zeitschrift für Physik.

2) E. Fermi und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. **146**, 483, 1934 und **149**, 522, 1935.

3) Vgl. H. Klarmann, Zeitschr. f. Phys. **95**, 221, 1935.

Halle a. d. S., Physikalisches Institut der Universität.

Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Dipolverluste bei Hochfrequenz.

1. Vortrag.

M. Wien (Jena), Zur Einführung.

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns im Jenaer Institut mit dem Verhalten von Flüssigkeit in hohen und in hochfrequenten elektrischen Feldern. Ich möchte ganz kurz die wesentlichen Ergebnisse zusammenstellen, da wir uns darauf beziehen müssen.

a) Wir beobachteten zunächst den sog. Spannungseffekt bei starken Elektrolyten; eine Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Spannung, bis bei Sättigung die Leitfähigkeit für die Verdünnung ∞ erreicht wurde. Diese Erscheinung läßt sich auf die Debye-Hückelsche Ionenhypothese zurückführen. Die Theorie ist von Joos und Blumentritt abgeleitet worden.

b) Bei schwachen Elektrolyten zeigt sich eine wesentlich höhere Zunahme der Leitfähigkeit mit der Spannung, als die Ionentheorie sie zuläßt. Dieser Spannungsdissoziationseffekt muß auf vermehrte Dissoziation zurückgeführt werden. Die Theorie ist dann von Onsager abgeleitet worden.

c) Die von uns beobachtete Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Stoßdauer führte dann Debye und Falkenhagen zur Aufstellung der Theorie des Zeiteffektes. Die Ergebnisse der Theorie wurden bei uns und auch an anderen Stellen sowohl bezüglich der Leitfähigkeit, wie der DK. experimentell bestätigt. Nur bei hohen Konzentrationen zeigten sich merkliche Abweichungen.

d) Bei der Ausdehnung unserer Versuche auf nichtwässrige Lösungsmittel trat als Komplikation der Dipoleffekt des Lösungsmittels hinzu. Die Theorie der Dipolwirkung ist bekanntlich ebenfalls von Debye gegeben. Da diese Theorie unseren Versuchen als Grundlage dient, seien die wichtigsten Ergebnisse in einfachster Form zusammengestellt.

Bei polaren Substanzen tritt für ein bestimmtes Gebiet von Wellenlängen eine starke Änderung — ein Sprung — der DK. ein. Die Größe dieses Sprunges ist $S = \varepsilon_0 - n^2$. ε_0 statische DK.; n Brechungsexponent. Gleichzeitig tritt auch ein Verlust ein. Beides ist für ein Beispiel in Fig. 1 wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve gibt die DK. (ε), die ausgezogene Kurve die Debyesche Größe ε'', d. h. den imaginären Teil der komplexen DK., die punktierte Kurve die Dipolleitfähigkeit $\Delta\varkappa$, d. h. die infolge des Dipolverlustes eintretende Vermehrung der Leitfähigkeit an. Wir wollen das Gebiet, in dem die schnelle Änderung von ε stattfindet, das „Sprunggebiet" nennen, gegenüber dem Lang- und Kurzwellengebiet links und rechts davon. Die Wellenlänge für die Mitte des Sprunges, bei der gleichzeitig ε'' ein Maximum hat und $\Delta\varepsilon = \varepsilon'' = S/2$ ist, möge die „Sprungwellenlänge" λ_s heißen. λ_s wächst mit der Relaxationszeit τ, diese wächst mit der inneren Reibung η und mit der 3. Potenz des Molekularradius. Statt τ führt Malsch zu bequemerer Darstellung eine andere „charakteristische Konstante" y ein. y ist, worauf Malsch allerdings nicht ausdrücklich hinweist, nichts anderes als die „Sprungwellenlänge" λ_s, d. h. die Wellenlänge für die Mitte des Sprunges.

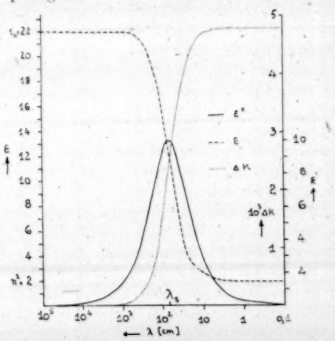


Fig. 1. Sprunggebiet.

Durch S und λ_s ist die ganze Dispersion der DK und des Dipolverlustes gegeben. Es ist

$$\Delta\varepsilon = \frac{S \cdot \lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_s^2}, \qquad \Delta\varkappa = \frac{S \cdot \lambda_s}{60(\lambda^2 + \lambda_s^2)}.$$

$$\varepsilon'' = 60\lambda \cdot \Delta\varkappa \ (\lambda \text{ in cm}).$$

Für $\lambda = \lambda_s$ ist $\Delta\varepsilon = \frac{S}{2} = \varepsilon''$, $\Delta\varkappa = \frac{S}{120\lambda_s}$.

Für $\lambda \ll \lambda_s$ (Kurzwellengebiet).

$$\Delta\varepsilon = 0, \quad \Delta\varkappa = \frac{S}{60\lambda_s}, \text{ also konstant.}$$

Für lange Wellen ist $\Delta\varepsilon$ merklich $= S$. D. h. ε ist sehr wenig von ε_0 verschieden. Hingegen kann $\Delta\varkappa$ noch wohl meßbar sein, und man kann unter Umständen durch Messungen mit langen Wellen $\lambda_s = \frac{60 \cdot \Delta\varkappa \lambda^2}{S}$ und damit den Verlauf der ganzen Dispersion bestimmen. λ_s direkt experimentell zu bestimmen, ist meistens schwierig, weil es in ein Gebiet von

Wellenlängen fällt, in dem exakte Messungen nicht möglich sind.

Bei einer so weitgehenden Extrapolation von sehr langen Wellen auf das Sprunggebiet ist Vorsicht am Platz. Unsere Untersuchungen befassen sich im wesentlichen mit der Prüfung der Frage, wieweit diese Extrapolation erlaubt ist. Daß Abweichungen von der einfachen obigen Theorie auftreten können, ist von vornherein zu erwarten, da ja die Voraussetzungen der Theorie nicht immer zutreffen. Ich möchte hier noch auf einen Umstand hinweisen, der in vielen Fällen eine Rolle spielen dürfte.

Die Debyesche Theorie gilt nur für homogene Substanzen, bei denen es nur ein Sprunggebiet gibt, d. h. nur eine Art von Dipolen mit einer bestimmten Relaxationszeit. Nun kann die Flüssigkeit nicht homogen sein, einmal wenn dem Stoff andere Substanzen beigemengt sind, ferner auch, wenn bei demselben Stoff durch Assoziation verschiedene Dipole entstehen. Nehmen wir den einfachsten Fall an, daß die Flüssigkeit aus einer Hauptsubstanz mit der Sprungwelle λ_{s_1} und einer Nebensubstanz mit der Sprungwelle λ_{s_2} besteht. Wenn die beiden Substanzen nicht sonst aufeinander einwirken, so ist der Verlauf der Dispersion durch die Addition der Einzelkurven entsprechend ihrem Prozentgehalt zu berechnen. Es ergibt sich bei der Berechnung, daß, falls bei der Nebensubstanz die Sprungwelle klein ist gegen die der Hauptsubstanz, der Einfluß auf den Verlauf der Kurven gering ist. Wenn hingegen λ_{s_2} groß ist gegen λ_{s_1}, so ist zwar der Einfluß auf ε wieder gering, hingegen der auf den Verlust bei langen Wellen überraschend groß, was damit zusammenhängt, daß in dem Ausdruck für $\Delta\varkappa$ λ_s im Zähler steht.

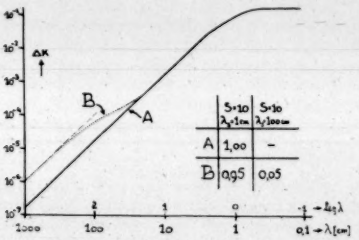


Fig. 2. Einfluß eines Zusatzes.

Als Beispiel sei der Fall einer Mischung von 95 Proz. der Hauptsubstanz mit $\lambda_{s_1} = 1$ cm und ein Zusatz von 5 Proz. einer Nebensubstanz $\lambda_{s_2} = 100$ cm gebracht. Der Sprung sei bei beiden gleich $S_1 = S_2 = 10$. In Fig. 2 sind in logarithmischem Maßstab die Ergebnisse für $\Delta\varkappa$ wiedergegeben. Die ungemischte Flüssigkeit ist durch die ausgezeichnete Kurve A, die gemischte durch die punktierte Kurve B wiedergegeben. Wir sehen, daß für lange Wellen die B-Kurve wesentlich höher liegt als A. Erst in der Umgebung der Sprungwellenlänge $\lambda_{s_2} = 100$ cm wird die Neigung der gestrichelten Kurve geringer und dann laufen die beiden Kurven annähernd zusammen. In dem Gebiet von λ_{s_2} würde also die Zunahme von $\Delta\varkappa$ wesentlich langsamer als $1/\lambda^2$ sein.

In dem Teil für lange Wellen ist die Dipolleitfähigkeit durch den 5-Proz.-Zusatz auf den beinahe sechsfachen Wert gestiegen. Bei nur 1 Proz. Zusatz würde die Leitfähigkeit noch immer den doppelten Wert erhalten. Mithin würde auch die aus der Leitfähigkeit nach obigen Formeln bestimmte Sprungwellenlänge statt 1 cm bei 5 Proz. Zusatz 6 cm und bei 1 Proz. 2 cm betragen. Der Schluß von der Leitfähigkeit bei langen Wellen auf den ganzen Verlauf der Dispersion ist also nur für sicher homogene Flüssigkeiten berechtigt.

Die Auflösung eines Elektrolyten in einer Flüssigkeit kann insofern noch besondere Dipolverluste verursachen, als die nichtdissoziierten gelösten Moleküle starke Dipolwirkung haben können. Über ein Beispiel mit einer eigentümlichen Nebenerscheinung wird Herr Schmelzer berichten.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen kommen wir nun zu den Einzelmessungen.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

---

2. Vortrag.

Carl Schreck (Jena), Dipolverlustmessungen an Flüssigkeiten mit langen Wellen.

Die angewandte Barrettermethode wurde schon vor einiger Zeit näher beschrieben[1]). Sie gestattet die absolute Messung von Leitfähigkeiten bis zu $\varkappa = 10^{-13}$ cm$^{-1}\Omega^{-1}$ herab auf einige Prozent genau. Die Genauigkeit hängt von der angewandten Frequenz ab und steigt mit der Wellenlänge. Bei kurzen Wellenlängen überwiegen die Verschiebungsströme, so daß die Meßgenauigkeit geringer wird. Bei den Dipolverlustmessungen hängt die Genauigkeit ferner von der Eigenleitfähigkeit $\varkappa_0$ ab, zu der ja die Dipolleitfähigkeit $\Delta\varkappa$ hinzutritt. Ist $\varkappa_0$ groß, so sinkt natürlich die Meßgenauigkeit.

Fig. 1 stellt die Schaltskizze der benutzten Apparatur dar. S ist der Sender, mit dem die hochfrequenten Wechselströme erzeugt wurden. Es konnte ein Wellenlängengebiet von 18000 m bis 260 m überstrichen werden. An den Sender ist die eigentliche Meßanordnung induktiv angekoppelt, die aus zwei Zweigen besteht. Der

1) M. Wien, Physik. Zeitschr. **35**, 652, 1934.

Vergleichszweig enthält nur einen festen Ohmschen Widerstand W, während der Meßzweig aus Selbstinduktion L, Kapazität C und Widerstandskasten R besteht. C_x und $\Re$ bedeutet das Ersatzschaltbild des parallelgeschalteten Flüssigkeitsgefäßes. B ist der Barretter. C war ein Plattendrehkondensator mit einer maximalen Kapazität von 2000 cm. Bei den 18000-m-Messungen konnte R noch aus den Widerständen eines gewöhnlichen Stöpselrheostats bestehen.

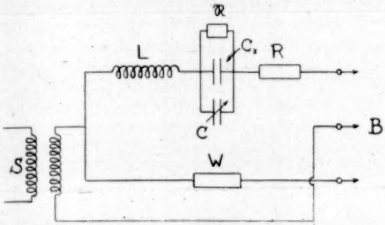


Fig. 1. Schaltskizze der Meßanordnung.

Bei den kürzeren Wellen machte sich jedoch die Selbstinduktion schon stark bemerkbar, so daß nur noch Hochfrequenzwiderstände[1]) mit geringer Selbstinduktion benutzt werden konnten. Die Meßapparatur wurde mit Hochfrequenzwiderständen und Flüssigkeiten, die keine Verluste zeigen, bei verschiedenen Wellenlängen untereinander geprüft.

Die Verlustmessungen gingen so vor sich, daß die Resonanzkurve zuerst ohne parallelgeschaltetes Flüssigkeitsgefäß und dann mit parallelgeschaltetem Flüssigkeitsgefäß aufgenommen wurde, und zwar muß man dann C und R um einen bestimmten Betrag ändern, um wieder dieselbe Resonanzkurve wie bei der ersten Messung zu bekommen. Man kann dann aus der Formel $R_1 - R_2 = \Delta R = \dfrac{\Re}{1+\omega^2 C^2 \Re^2}$ den Flüssigkeitswiderstand $\Re$ berechnen. Hierbei bedeutet R_1 = Widerstand ohne Gefäß, R_2 = Widerstand mit Gefäß, C = die Kondensatoreinstellung ohne Gefäß und ω = die Kreisfrequenz. Ist nun $\omega^2 C^2 \Re^2$ sehr groß, so daß man die 1 vernachlässigen kann, so bekommt man die einfache Formel für den Flüssigkeitswiderstand

$$\Re = \frac{1}{\omega^2 C^2 \Delta R}.$$

$\varkappa$ berechnet sich dann aus $\varkappa = \dfrac{\mathfrak{C}}{\Re}$ ($\mathfrak{C}$ = Widerstandskapazität oder Zellkonstante).

Es wurden Messungen an nichtpolaren Flüssigkeiten (Benzol) und an polaren Flüssigkeiten mit kleiner $\varkappa_0$ (Rohrzucker) und großer $\varkappa_0$ (Lävulose, Butylalkohol) gemacht. Bei Benzol konnte weder bei 18000 m, noch bei 260 m ein ΔR festgestellt werden. D. h. bei 18000 m: die Eigenleitfähigkeit des Benzols ist kleiner als 10^{-13} cm^{-1} Ω^{-1}; bei 260 m: ein evtl. vorhandener Verlust muß unter 10^{-10} cm^{-1} Ω^{-1} liegen, da bei 260 m noch Leitfähigkeiten bis zu 10^{-10} cm^{-1} Ω^{-1} festgestellt werden konnten. In Fig. 2 sind die Ergebnisse der Messungen an Butylalkohol wiedergegeben.

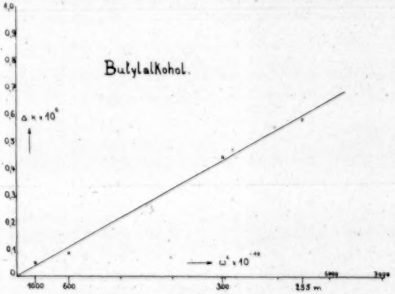


Fig. 2. Butylalkohol.

Man sieht, daß $\Delta\varkappa$ sehr genau mit ω^2 steigt. Aus dieser Steigung kann man die Sprungwellenlänge λ_s berechnen, die mit der von anderen Beobachtern gemessenen größenordnungsmäßig übereinstimmt.

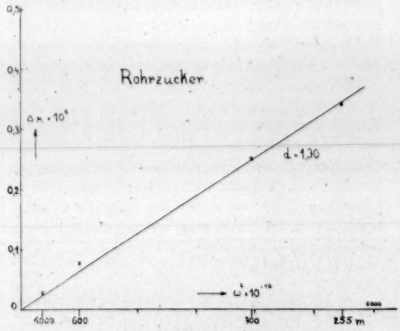


Fig. 3. Rohrzucker.

Fig. 3 zeigt die Messungen an Rohrzucker ($\sigma = 1{,}30$, $\varkappa_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1} Ω^{-1}). Die Verluste waren trotz des hohen $\varkappa_0$ sicher meßbar, und man sieht, daß die Punkte recht gut auf einer Geraden liegen. $\Delta\varkappa$ steigt wieder merklich linear mit ω^2 an. Fig. 4 stellt die Messungen an Lävulose bei verschiedenen Konzentrationen dar. $\Delta\varkappa$ wurde einmal als Funktion von ω^2, das

[1]) P. Wenk u. M. Wien, Physik. Zeitschr. **35**, 145 u. 663, 1934.

andere Mal als Funktion von ω aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei der gering konzentrierten Lösung (spez. Gewicht $d = 1{,}37$) mit einer geringen Zähigkeit $\Delta\varkappa$ linear mit ω^2 ansteigt,

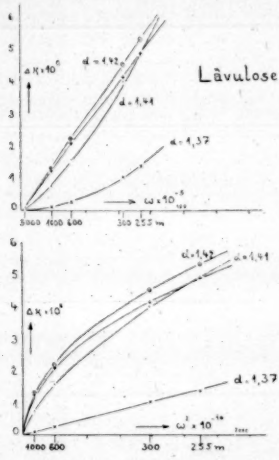


Fig. 4. Lävulose bei verschiedenen Konzentrationen.

während bei den hochkonzentrierten, sehr zähen Zuckerlösungen ($d = 1{,}42$; $\varkappa_0 = 3 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^{-1}}\,\Omega^{-1}$) nicht mehr linear mit ω^2, sondern annähernd mit ω ansteigt. Den Übergang zwischen beiden stellt die Punkt-Kurve ($\cdots$) dar, die zu einer Konzentration gehört, die zwischen den beiden vorhergehenden liegt ($d = 1{,}41$; $\varkappa_0 = 6 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^{-1}}\,\Omega^{-1}$), wo $\Delta\varkappa$ weder linear mit ω^2 noch linear mit ω ansteigt. Man sieht also deutlich, daß bei den gering konzentrierten Lösungen die quadratische Abhängigkeit der Dipolleitfähigkeit von ω vorhanden ist. Geht man jedoch zu höher konzentrierten Lösungen über, so steigt $\Delta\varkappa$ langsamer an als prop. ω^2, und kommt man zu hoch konzentrierten Lösungen, so steigt $\Delta\varkappa$ noch langsamer, etwa linear mit ω.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

3. Vortrag.

Wilhelm Dahms (Jena), Messungen an Rohrzucker- und Lävuloselösungen.

Bei Zuckerlösungen liegt das Sprunggebiet wegen der hohen inneren Reibung bei verhältnismäßig langen Wellen, deshalb erschien es möglich, mit den verwendbaren Wellen — etwa bis zu 1 m herab — in das Sprunggebiet hineinzukommen.

Die Meßmethode war die im Jenaer Institut schon mehrfach angewandte Barrettermethode. Es wurde dabei die zu untersuchende Flüssigkeit mit einer anderen Flüssigkeit, deren Dielektrizität und Leitfähigkeit bekannt waren, verglichen. Dabei wurde ein kleines, aus einem Haupt- und Nebenteil bestehendes Gefäß benutzt[1]. Bei meinen Versuchen, bei denen die DK. etwa zwischen 20 bis 70 lag, wurden zur Abgleichung der DK. als Vergleichsflüssigkeit im Hauptgefäß Mischungen von Azeton und Wasser verwendet. Zur Abgleichung der Widerstände dienten im Nebengefäß *NaCl*-Lösungen. Die Ergebnisse werden am besten durch Kurven wiedergegeben.

Zunächst wurde als homogene polare Flüssigkeit Nitrobenzol gemessen. Die Ergebnisse waren, wie zu erwarten, der Theorie entsprechend. Die Leitfähigkeit wächst bei langen Wellen mit $1/\lambda^2$, nachher in der Nähe des Sprunggebietes wurde die Zunahme langsamer (vgl. Fig. 1).

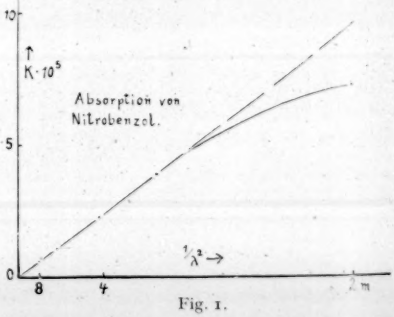


Fig. 1.

Von Zuckerlösungen wurden Rohrzucker und Lävulose in Wasser bis zu den stärksten Konzentrationen untersucht. Qualitativ ergab sich wieder eine Bestätigung der Theorie, jedoch nur in großen Zügen, denn quantitativ sind die Abweichungen recht erheblich. In den Fig. 2 bis 4 sind die Dipolleitfähigkeiten in Abhängigkeit von $1/\lambda^2$ in logarithmischem Maßstabe aufgezeichnet, die spezifischen Gewichte als Parameter. In Fig. 2 (Rohrzucker) sehen wir, daß die Kurven nicht einander parallel ansteigen, sondern nach rechts zusammenlaufen, so daß in steigendem Maße der Anstieg nicht proportional $1/\lambda^2$ oder ω^2, sondern langsamer erfolgt. Außerdem sind die Kurven gekrümmt, d. h. es nehmen die Abweichungen mit der Frequenz zu. In Fig. 3 sind für drei Konzentrationen die gemessenen Kurven (ausgezogen) und die aus dem für $\lambda = 830$ cm gemessenen $\Delta\varkappa$ berechneten

1) M. Wien, Ann. d. Phys. (5) **11**, 438, 1931.

Kurven (gestrichelt) zusammengestellt. Die Abweichungen sind besonders bei der stärksten Konzentration recht groß. In Fig. 4 sind die Ergebnisse für Lävulose wiedergegeben. Die Abweichungen sind hier noch größer und die Kurven stärkster Konzentration schneiden zum Teil die anderen. Um die Erscheinung noch weiter zu erläutern, seien hier zwei Tabellen gebracht, worin die verschiedenen Größen zusammengestellt sind. Tabelle I für Lävulose, Tabelle II für Rohrzucker. Aus S und $\Delta\varkappa$ für $\lambda = 830$ cm sind die anderen Größen berechnet.

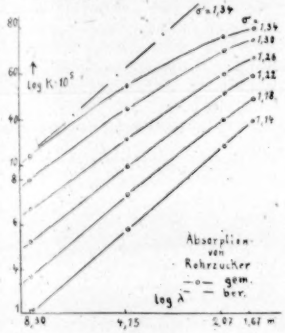


Fig. 2.

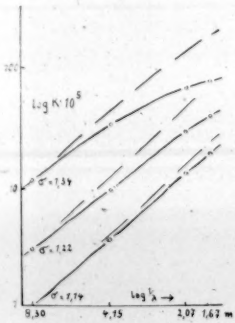


Fig. 3. Abweichung der Beobachtung von der Berechnuug bei Rohrzucker.

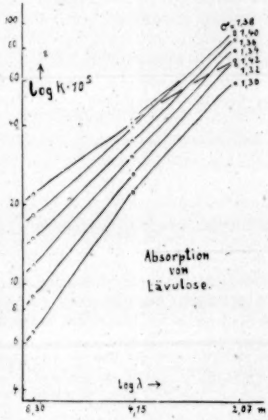


Fig. 4.

λ_s steigt schnell mit der Konzentration, also mit der Zähigkeit η an, aber nicht genau proportional η, sondern etwas langsamer, vgl. Tabelle II. Die berechneten $\Delta\varkappa$ sind erheblich größer als die beobachteten. Bei beiden Zuckerarten steigen die Abweichungen mit der Konzentration. Wenn man die Messungen von Herrn Schreck mit langen Wellen hinzuzieht, so sieht man, daß bei der verdünnten Lösung der Anstieg von $\Delta\varkappa$ noch annähernd proportional $1/\lambda^2$ erfolgt und nur bei kurzen Wellen merklich abweicht. Je konzentrierter die Lösung ist, um so langsamer wird der Anstieg, um

Tabelle I. Lävulose.

σ	S	$10^5\,\Delta\varkappa$ (830 cm) beob.	λ_s	$10^5\,\Delta\varkappa$ (207 cm) beob.	ber.	ε (207 cm) beob.	ber.	ε_0
1,30	58,9	6,6	45	56	101	59	58	61
1,34	56,9	11,8	87	75	162	50	50,5	59
1,38	54,8	18,2	142	89	206	37,5	39,4	57
1,42	45,8	22,0	211	70	185	21	25,6	48

Tabelle II. Rohrzucker.

σ	S	$10^5\,\Delta\varkappa$ (830 cm) beob.	λ_s	η	$10^5\,\Delta\varkappa$ (207 cm) beob.	ber.	ε (207 cm) beob.	ber.	ε_0
1,14	68,6	1,0	6	0,04	13,6	16,0	60,5	70,5	70,5
1,22	60,5	3,04	20,8	0,17	20,5	48,0	72,5	61,9	62,5
1,34	40,9	11,3	116	2,3	71	141	43	35	43

schließlich bei Lävulose vom spez. Gewicht 1,42 annähernd proportional $1/\lambda$ zu verlaufen.

Bei der DK. zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied im Verhalten von Lävulose und Rohrzucker: bei Lävulose ($\sigma = 1{,}42$) entsprechend der Theorie ein starkes Absinken von ε, z. B. um mehr als $S/2$ für $\lambda = 207$ cm, hingegen bei Rohrzucker von $\sigma = 1{,}34$, auch bei $\lambda = 207$ cm noch keine merkliche Abnahme, während diese hier nach der Rechnung schon recht erheblich sein müßte.

Wir sehen also, daß die Dipolwirkungen bei der sehr zähen Zuckerlösung wohl im ganzen noch das theoretische Bild zeigen, im einzelnen jedoch die Abweichungen sehr erheblich sind. Ob diese Abweichungen auf den oben besprochenen Einflüssen von Inhomogenitäten beruhen oder etwa darauf, daß bei der Dipolwirkung in sehr konzentrierten Zuckerlösungen also bei großer Zähigkeit[1]) die Debye Theorie nicht mehr gültig ist, kann erst durch ausgedehntere Messungen entschieden werden. Sehr wünschenswert wäre hier wie überall eine Erweiterung der Meßmethoden nach kurzen Wellen hin.

1) (Bemerkung bei der Korrektur von M. Wien.) In der Diskussion machte Herr Debye darauf aufmerksam, daß nach neueren Überlegungen im allgemeinen neben der Zähigkeit auch noch die Stärke der gegenseitigen Bindung zu beachten sei infolge der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten. Bei genauerer Auswertung einer Arbeit von W. Jackson (Proc. Roy. Soc. 153, 1935, S. 158), auf die Herr Debye in der Diskussion aufmerksam machte, zeigen sich erhebliche Abweichungen bezüglich der Abhängigkeit des Verlustes von der Frequenz in gleichem Sinne und von der gleichen Größenordnung wie bei Zuckerlösungen. Diese Messungen wurden von Jackson auf Grund der einfachen bisher vorliegenden Theorie diskutiert, was nach dieser Bemerkung nicht erschöpfend ist, eine Tatsache, welche übrigens von Jackson selbst bemerkt wird. Dieser weist auch schon auf den Einfluß der gegenseitigen Bindung als mögliche Ursache der Differenzen hin. Die Frage bedarf noch weiterer Klärung.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

4. Vortrag.

Walter Hackel (Jena), Messung verschiedener Glassorten.

Meine Aufgabe war, die Barrettermethode zur gleichzeitigen Messung der Dielektrizitätskonstante (DK.) und Leitfähigkeit von Flüssigkeiten auch auf feste Körper auszudehnen. Bisher wurden bei Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von festen Stoffen entweder nur der Verlustwinkel oder nur die DK. angegeben. Die direkte und gleichzeitige Messung der DK. und Leitfähigkeit ist deshalb vorzuziehen, da mit der Dispersion der DK. stets eine Anomalie der Leitfähigkeit verbunden ist.

Das neue Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß der zu untersuchende feste Stoff zwischen die Elektroden eines mit Flüssigkeit gefüllten Kondensators gebracht wird. Die DK. und Leitfähigkeit der Flüssigkeit werden nun solange geändert, bis sie mit der DK. und Leitfähigkeit des festen Stoffes übereinstimmen. Um die Gleichheit von Flüssigkeit und festem Stoff festzustellen, wird die Barrettermethode angewandt. Über die Barretteranordnung (vgl. Fig. 1) wurde bereits des öfteren berichtet[1]). Der Flüssigkeitskondensator mit dem Widerstand R und der Kapazität C_0 wird einem veränderlichen Kondensator C parallel geschaltet. Durch Verändern des Kondensators C entsteht im Barrettergalvanometer eine Resonanzkurve, deren Höhe und seitliche Lage von der DK. und Leitfähigkeit der Flüssigkeit abhängt. Taucht man den zu untersuchenden festen Stoff in die Flüssigkeit ein, so entsteht eine neue Resonanzkurve. Es wird nun die Leitfähigkeit und DK. der Flüssigkeit solange geändert, bis beim Eintauchen

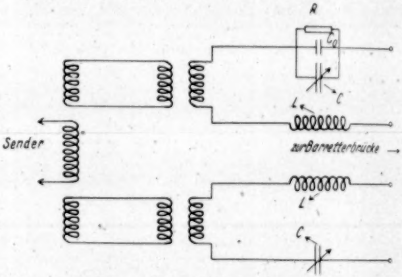


Fig. 1. Barretteranordnung.

und Herausnehmen des festen Körpers stets dieselbe Resonanzkurve entsteht. Das ist dann der Fall, wenn die DK. und Leitfähigkeit von Flüssigkeit und festem Stoff übereinstimmen. Es wird dann schließlich die Leitfähigkeit und DK. der Flüssigkeit absolut gemessen.

Der Vorzug dieser Methode besteht darin, daß die Messung unabhängig von den Dimensionen und der Form des zu untersuchenden Stoffes ist. Da es sich um eine Vergleichsmethode handelt, werden alle Fehler, die durch äußere Einflüsse auftreten, eliminiert. Vor allen Dingen ist es nicht notwendig, daß die Elektroden an der Oberfläche des Festkörpers anliegen, wie es gewöhnlich bei Verlustwinkelmessungen der Fall ist. Die Genauigkeit der Messung steigt, wenn das Dielektrikum den Raum zwischen den Elektroden möglichst vollständig ausfüllt. Es werden in der Regel Platten benutzt, die leicht zwischen die Elektroden geschoben werden können.

Nach dieser Methode wurden verschiedene Gläser der Firma Schott u. Gen. (Jena) in einem Wellenlängenbereich von 12000 bis 10 m untersucht. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung beträgt etwa 2 Proz., die der DK.-Messung etwa 0,5 Proz. Die Eigenleitfähigkeit, die ebenfalls nach der Barrettermethode bei langsamen Schwingungen gemessen wurde, kann gegenüber

1) O. Neese, Ann. d. Phys. (5) **8**, 929, 1931.

der Hochfrequenzleitfähigkeit vernachlässigt werden. In den nun folgenden Kurven und der Tabelle sind einige Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

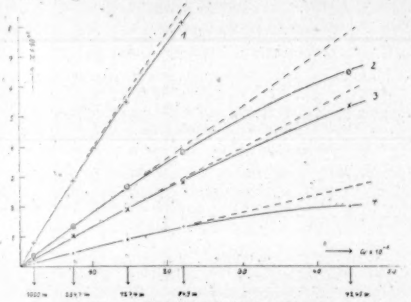


Fig. 2. Leitfähigkeit der Gläser.

In Fig. 2 ist die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Man sieht, daß die Hochfrequenzleitfähigkeit stark von der Glassorte abhängig ist. Die Unterschiede betragen bei der gleichen Wellenlänge etwa eine Zehnerpotenz. Es handelte sich hierbei um folgende Gläser:

Tabelle I.

Nr.	Stoffe > 10 Proz.	Stoffe < 10 Proz.
1	SiO_2	B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, CaO, F, As_2O_3
2	P_2O_5, K_2O	B_2O_3, Al_2O_3, MgO, As_2O_3
3	SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, K_2O	F, As_2O_3
4	SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5	CaO, BaO, FeO, B_2O_3

Technisch interessant ist Glas Nr. 4, da dessen Verluste wesentlich geringer sind als die des Minosglases, welches bisher zum Bau von Kondensatoren für Hochfrequenzzwecke verwendet wurde. Bemerkenswert ist der Verlauf der Leitfähigkeitskurven. Die Leitfähigkeit steigt zuerst proportional mit der Frequenz ω an. Die Geraden sind in Fig. 2 punktiert verlängert. Bei kürzeren Wellenlängen weichen die Meßpunkte von der Geraden etwas ab: die Leitfähigkeit nimmt weniger rasch zu als proportional ω. Demgegenüber verlangt die Dipoltheorie bekanntlich eine quadratische Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Tabelle II. Dielektrizitätskonstante der Gläser.

Nr.	n_D	S	85 m	42,5 m	21,3 m	10,6 m
1	1,495	3,49	5,73	5,63	5,49	5,47
2	1,519	4,00	6,31	6,29	6,25	6,20
3	1,469	3,59	5,74	5,72	5,72	5,70
4	1,500	2,44	4,69	4,65	4,65	4,65
5	1,623	5,57	8,20	8,21	8,19	8,23
6	1,618	4,70	7,32	7,23	7,29	7,30

Die Änderung der DK. ist gerade zu erkennen. Auch hier zeigen die einzelnen Gläser verschiedenes Verhalten. Die Sprünge der DK. müssen erst bei wesentlich kürzeren Wellenlängen liegen. Spalte 3 enthält den „Sprung", d. h. die Abweichung der statischen DK. vom Quadrat des optischen Brechungsindex ($S = \varepsilon - n^2$).

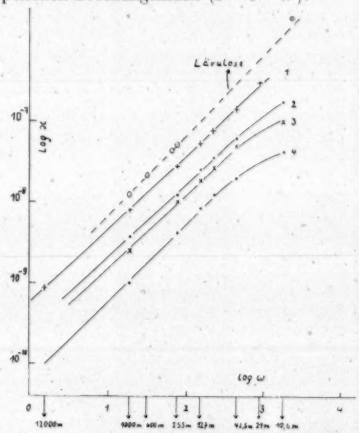


Fig. 3. Leitfähigkeit von Lävulose und Gläsern.

Trotz der starken Abweichungen von der einfachen Dipoltheorie dürften die Erscheinungen im wesentlichen auf Dipolverlusten beruhen. Den Übergang von der einfachen Dipoltheorie zu den hier untersuchten Erscheinungen findet man bei den von Schreck und Dahms untersuchten Zuckerlösungen. Während die Lösungen geringer Konzentration sich wie polare Flüssigkeiten verhalten, also die quadratische Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigen, nähern sich konzentriertere Lösungen in ihrem Verhalten durchaus dem der Gläser, wie dies in Fig. 3 dargestellt ist.

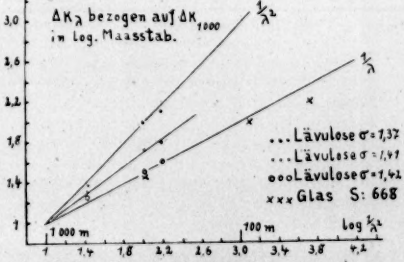


Fig. 4. Relative Leitfähigkeiten von Lävulose und Glas.

Aufgetragen ist die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz, beides in logarithmischem Maßstab. Die punktierte Kurve für Lävulose vom spez. Gewicht 1,42, die parallel nach unten verschoben ist, paßt durchaus in die Reihe der ausgezogenen Kurven für die Gläser hinein.

Um den Übergang von den polaren Lösungen mit quadratischer Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zu den Gläsern besser kenntlich zu machen, sind in Fig. 4 die relativen Leitfähigkeiten der verschiedenen Substanzen bezogen auf 1000 m Wellenlänge in Abhängigkeit vom Quadrat der Frequenz aufgetragen. So wie die Gläser verhalten sich viele feste Dielektrika. Bei allen steigen die Dipolverluste nicht mit ω^2, sondern annähernd proportional ω. Worauf diese Unterschiede gegenüber den einfachen polaren Flüssigkeiten zurückzuführen sind, bedarf noch näherer Untersuchungen.

Über Einzelheiten der Methode und des Verfahrens wird in Kürze berichtet werden.

Der Firma Schott u. Gen. danke ich für die Überlassung von Gläsern.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

5. Vortrag.

Ch. Schmelzer (Jena), Messungen von Verlusten an verschiedenen Flüssigkeiten nach der Thermometermethode.

In den vorhergehenden zwei Vorträgen wurde von Verlustmessungen berichtet, die mit der Wienschen Barrettermethode durch Anschluß an Substanzen gewonnen wurden, bei denen innerhalb der Meßgenauigkeit bei hohen Frequenzen keine Abweichungen gegenüber den bei Niederfrequenz gemessenen Daten zu erwarten waren.

Es schien nun zweckmäßig zu sein, das Hochfrequenzverhalten einer Reihe Substanzen nach einer absoluten Methode zu untersuchen, um so in den Besitz möglichst einwandfreier Eichwerte zu gelangen, an die dann alle anderen Messungen angeschlossen werden können.

Zu diesem Zweck wurde die sog. Thermometermethode nach Harms-Malsch[1]) angewandt, die schon bei ziemlich langen Wellen eine recht sichere Bestimmung des dielektrischen Verlustes zuläßt. Das Prinzip der Methode ist kurz das, daß die beim Stromdurchgang in einer bestimmten Zeit in der Meßzelle entwickelte Wärmemenge gemessen wird. Kennt man dazu die an der Zelle liegende Spannung, so ist die Leitfähigkeit der Füllsubstanz bei der betreffenden Frequenz leicht zu berechnen.

Wir verwendeten nun die stets vorhandene Eigenleitfähigkeit der Untersuchungssubstanzen, um die Messungen folgendermaßen zu vereinfachen: Eine bestimmte Wärmemenge (gemessen als Steighöhe der Flüssigkeit in der Thermometerkapillaren pro Zeiteinheit) wird einmal bei Hochfrequenz, das andere Mal bei 3000 m Wellenlänge erzeugt, bei der ein Dipoleffekt nicht mehr meßbar ist. Dabei wird einmal der Verlust Δk und die Eigenleitfähigkeit k gemeinsam, das andere Mal diese für sich allein gemessen. Dazu sind nur die jeweils an der Zelle liegenden Spannungen entsprechend zu wählen. Der Verlust berechnet sich dann einfach zu

$$\Delta k = \left(\frac{V^2_{3000}}{V^2_{Hf}} - 1 \right) k .$$

Diese Methode hat den Vorteil, daß alle thermischen Schwierigkeiten (mit Ausnahme des Temperaturganges) wegfallen. Für die genauen Messungen wurde sie noch etwas modifiziert, um den Temperaturkoeffizient der Eigenleitfähigkeit zu berücksichtigen. Hierüber wird an anderer Stelle eingehender berichtet werden.

Zur Messung sind je zwei Spannungs- und Zeitmessungen sowie eine Bestimmung der Eigenleitfähigkeit nötig. Die Spannungsmessung wurde mit zwei kleinen Diodenstrecken ausgeführt, bei denen der gleichgerichtete Wechselstrom mittels einer Gleichspannung kompensiert wurde. Zur Zeitmessung wurden vom Beobachter gegebene Kontaktimpulse zusammen mit denen eines Sekundenpendels auf einem laufenden Papierstreifen registriert. Die Eigenleitfähigkeit wurde teils in einer Wagner-Brücke[1]), teils im Wienschen Langwellenbarretter[2]) gemessen, zur Messung der Wellenlänge diente ein quarzgesteuerter Überlagerungswellenmesser.

Für die absolute Genauigkeit der Meßwerte sind noch zwei Tatsachen bestimmend, nämlich die Verlusterwärmung des Glases der Meßzelle selbst und der Oberwellengehalt der Meßspannung. In beiden Fällen wird eine zu große Erwärmung, also ein zu hoher Verlust der Flüssigkeit vorgetäuscht.

Die Erwärmung der Zellwände durch das Streufeld des Kondensators wurde vollkommen vermieden durch Anwendung eines Zylinderkondensators, dessen äußerer Zylinder um etwa 50 Proz. länger war als der innere (vgl. Fig. 1). Bei einigen anderen Zellen, in die normale Plattenkondensatoren eingebaut waren, wurde das Schottsche Minosglas für die Umhüllung verwendet, wobei auch keine Erwärmung der Zellwände im Hochfrequenzfeld bemerkt wurde.

1) F. Harms, Ann. d. Phys. **5**, 564, 1901; J. Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 19, 1932; Ann. d. Phys. (5) **12**, 865, 1932.

1) K. W. Wagner, Elektrotechn. Zeitschr. **40**, 1001, 1911.

2) M. Wien, Physik. Zeitschr. **35**, 652, 1934.

Die Sinusform der Meßspannung wurde durch Einbau von Zwischenkreisen erreicht. Die kürzeste verwendete Meßwellenlänge betrug etwa 10 m (28,40 MHz), da bei noch kürzeren Wellen die Sicherheit für eine absolute Messung nicht genügend groß zu sein schien.

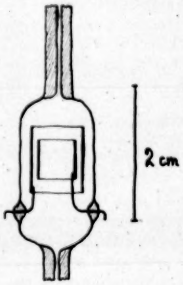


Fig. 1. Meßzelle.

Unpolare Substanzen zeigten, wie zu erwarten, keinen Verlust. Auch bei Dioxan war bei 10 m Wellenlänge keine Spur einer zusätzlichen Erwärmung gegenüber der bei Niederfrequenz zu bemerken.

Als Beispiel für das Verhalten einer polaren Substanz zeigt Fig. 2 das Ergebnis einer Messung an *n*-Propylalkohol. Wie die ausgezogene Gerade zeigt, ist der Verlust innerhalb der Meßgenauigkeit genau ω^2 proportional, wie es von der Theorie bei langen Wellen gefordert wird. Die strichpunktierte Gerade entspricht einer Messung, bei der die Meßzelle direkt an den Sender gekoppelt war. Wie man sieht, ist die Steigung der Geraden um etwa 20 Proz. zu hoch, was dem Einfluß der Oberwellen zuzuschreiben ist. Die gestrichelte Gerade endlich wurde für eine um 4,5 Grad höhere Temperatur berechnet; die Werte liegen etwa 10 Proz. unter den bei niedriger Temperatur gemessenen. Der starke Temperaturkoeffizient des Verlustes ist durch den der inneren Reibung bedingt.

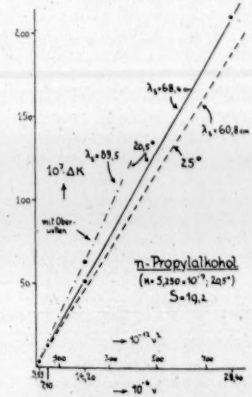


Fig. 2. Verlust von *n*-Propylalkohol in Abhängigkeit von der Frequenz.

In Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante besteht die Möglichkeit, daß die darin gelösten Ionen Paare mit einem beträchtlichen Dipolmoment bilden. Sie müßten bei Hochfrequenz besonders leicht feststellbar sein. Vorversuche an Lösungen von $HgCl_2$ und Essigsäure in Azeton ergaben bei etwa 20 m Wellenlänge

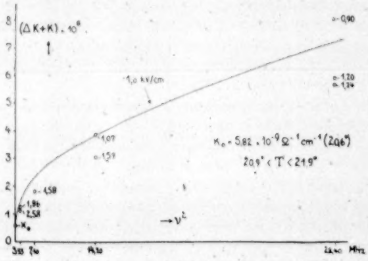


Fig. 3. Hochfrequenzleitfähigkeit von Tetra-*n*-butyl-ammonium-bromid in Benzol. Die rechts neben den Meßpunkten angeschriebenen Zahlen geben die während der Messung herrschende Feldstärke in kV/cm an.

eine Zunahme der Leitfähigkeit gegenüber Niederfrequenz von 40 bzw. 20 Proz.

Zu den eigentlichen Messungen wurde eine Lösung von Tetra-*n*-butyl-ammonium-bromid[1]) in Benzol verwendet ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter). Wie aus Fig. 3 ersichtlich, trat eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit ein. Die ausgezogene Kurve läßt ihrer Form nach auf ein hohes Dipolmoment und auf eine große Relaxationszeit der Ionenpaare schließen, da sie schon bei sehr langen Wellen von der Geraden $\Delta k = A\omega^2$ abweicht. Eine interessante Erscheinung ist dabei,

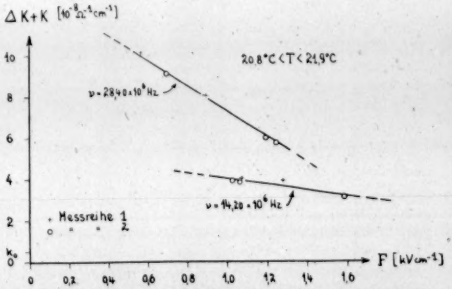


Fig. 4. Feldstärkeabhängigkeit der Hochfrequenzleitfähigkeit von Tetra-*n*-butyl-ammonium-bromid in Benzol.

[1]) Das Präparat wurde Herrn Geh. Rat Wien von Herrn Prof. Ch. A. Kraus (Providence, USA.) liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt, wofür hier auch bestens gedankt sei.

daß der Verlust stark von der Feldstärke abhängt. In Fig. 3 sind einige Meßpunkte bei verschiedenen Feldstärken eingezeichnet; Fig. 4 gibt den Zusammenhang zwischen Verlust und Feldstärke nochmals für 28,40 und 14,20 MHz (10 bzw. 20 m Wellenlänge) wieder. Im bisher untersuchten Feldstärkenintervall ergibt sich dabei eine lineare Abhängigkeit von der Feldstärke, und zwar sinkt der Verlust um so schneller ab, je höher die Meßfrequenz ist. Bei sehr schwachen Feldern (bis zu etwa 150 V/cm) ist der Verlust hingegen unabhängig von der Feldstärke, wie aus Fig. 5 hervorgeht. Es wurde hierbei die in der Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge Q (in willkürlichem Maß) über dem Quadrat der an der Zelle liegenden Spannung aufgetragen. Gehorcht dabei die Substanz dem Ohmschen Gesetz, so müssen die Meßpunkte auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden liegen. Wie ersichtlich, ist dies recht gut der Fall.

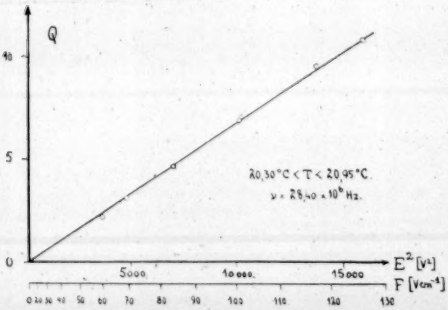


Fig. 5. Verlusterwärmung bei niedrigen Feldstärken.

Bei der vorliegenden Erscheinung scheint es sich um eine Art Spannungsdissoziationseffekt[1]) zu handeln. Durch den Einfluß des Feldes verringert sich die Existenzwahrscheinlichkeit der Ionenpaare und der Verlust sinkt. Gleichzeitig muß aber eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit stattfinden, die allerdings wesentlich kleiner ist als die Verminderung der Dipolleitfähigkeit durch Ionenbildung. Die Vermehrung der Ionenleitfähigkeit für sich nachzuweisen ist nicht ganz einfach. Immerhin verlief ein orientierender Versuch in dieser Richtung (Messung der Ionenleitfähigkeit mit Gleichstrom bei gleichzeitiger Einwirkung eines hochgespannten Hochfrequenzfeldes) positiv.

1) M. Wien u. J. Schiele, Physik. Zeitschr. **32**, 545, 1931; J. Schiele, Ann. d. Phys. (5) **13**, 821, 1932.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

G. Martin (Leipzig), Hochfrequenzverluste polarer Lösungen[1]).

In verdünnten Lösungen polarer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln sollten nach der Debyeschen Theorie[2]) die Hochfrequenzverluste unter anderem proportional sein dem Quadrat des Dipolmomentes. Außerdem sollten sie von einer Zeitkonstanten abhängen, die sowohl für das gelöste Molekül als auch für das Lösungsmittel charakteristisch ist — von der Relaxationszeit τ. Sie läßt sich vorausberechnen, wenn man sich die gelösten Moleküle als Kugeln vorstellt, die in einem zähen Medium rotieren. Bekanntlich ergibt sich dann mit dem Stokesschen Reibungsgesetz:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}. \qquad (1)$$

Darin bedeutet k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, a den Radius der Molekülkugel und η die Zähigkeit des Lösungsmittels. Besonders auf den Einfluß der beiden letzten Konstanten a und η konzentrierten sich die nachstehenden Versuche, weil hier eine Möglichkeit erstand, die molekularen Reibungsvorgänge zu beleuchten.

Die Untersuchungen verwendeten die kalorimetrische Methode von Harms[3]). Sie mißt die in der Lösung erzeugte Verlustwärme an der Ausdehnung der Lösung in einer Kapillaren. Alle Versuche wurden bei einer Wellenlänge von 3,82 m durchgeführt. Sie beschränkten sich auf möglichst verdünnte Lösungen, um den Voraussetzungen der Theorie nahe zu bleiben. Deshalb mußte die Apparatur Hochfrequenzverluste messen können, die selbst im Maximum nur Leistungsaufnahmen von 10^{-3} cal/sec entsprachen. (Verlustwinkel $\delta < 1'$.)

Eine erste Versuchsreihe befaßte sich mit der Abhängigkeit der Verluste vom Dipolmoment der gelösten Substanz. An benzolischen Lösungen der drei Dichlorbenzole konnte bestätigt werden, daß der Verlust mit dem Quadrat des elektrischen Momentes wächst. Insbesondere zeigte das unpolare Paraderivat keinen Verlust.

Der Einfluß der Molekülgröße, die in Gleichung (1) durch den Faktor a^3 wirksam ist, ließ sich an einigen Vertretern aus der Alkoholreihe studieren. Von Propyl-, Hexyl-, Oktyl- und Cetylalkohol wurden jeweils mehrere verdünnte benzolische Lösungen verschiedener Konzentration gemessen. Sie ermöglichten dann für jeden Alkohol eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung. Unter Versuchsbedingungen, wie

1) Eine ausführliche Darstellung der Arbeit erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **35**, 101, 1934.

3) Fr. Harms, Ann. d. Phys. **5**, 565, 1901.

sie hier für diese Messungen vorlagen ($\omega\tau \ll 1$, wobei ω die Kreisfrequenz darstellt), sollte der Verlust direkt proportional der Relaxationszeit sein und damit auch direkt proportional dem Molekülvolumen. Maß für das Molekülvolumen kann dabei die Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkoholkette sein. In der Tat stiegen auch die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Verluste linear mit der Zahl der C-Atome im Alkoholmolekül an. Lediglich Hexylalkohol fiel aus der Reihe heraus — wahrscheinlich aus chemischen Gründen.

Insgesamt schloß also auch diese Versuchsreihe mit einer Bestätigung der theoretischen Voraussagen ab.

Schließlich sollte der Zusammenhang zwischen Verlust und Zähigkeit des Lösungsmittels geklärt werden. Dazu wurden Lösungen von Orthodichlorbenzol in Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Dekalin untersucht. Messungen an mehreren Konzentrationen gestatteten wieder Extrapolationen auf unendliche Verdünnung.

Erwartet wurde, daß die Relaxationszeiten hier linear mit der Zähigkeit des Lösungsmittels anstiegen. Nach den experimentellen Ergebnissen aber wuchsen sie wesentlich schwächer als die Viskositäten. Die zugrunde gelegte Theorie hat als Voraussetzung, daß die Moleküle völlig frei rotieren können. Berücksichtigt man die gegenseitige Bindung[1]), so zeigt sich, daß diese im Sinne einer scheinbaren Verringerung der inneren Reibung, oder was dem äquivalent ist einer scheinbaren Verkleinerung des Molekülvolumens wirkt. Bei der Diskussion des Zusammenhanges der Dispersion und Absorption mit der inneren Reibung werden diese Verhältnisse in Zukunft berücksichtigt werden müssen.

Rein experimentell deutet sich ein merkwürdiger, bisher unverstandener Zusammenhang an. Trägt man nämlich die gefundenen Relaxationszeiten gegen die vorher auf konstantes Molvolumen reduzierten Zähigkeiten der unpolaren Lösungsmittel auf, so scheint zwischen beiden eine lineare Beziehung zu bestehen.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100 u. 193, 1935.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

Karl Wirtz (Leipzig), Gleichgewichte von Austauschreaktionen mit Deuterium.

Der Vortrag behandelte die Gleichgewichte des homogenen Austausches von Deuteriumatomen zwischen Wasserstoff und den Halogenwasserstoffen *HCl* und *HBr* sowie Ammoniak. Der Austausch wird in Gemischen dieser Gase mit Deuterium durch einen Platinkatalysator bei verschiedenen höheren Temperaturen ausgelöst und durch die Untersuchung der Isotopenzusammensetzung des Wasserstoffes verfolgt. Dieses geschieht durch Messung seiner Wärmeleitfähigkeit, die für leichten und schweren Wasserstoff bei tiefen Temperaturen erheblich verschieden ist. Aus der Isotopenzusammensetzung des Wasserstoffes wird auf die einzelnen Gleichgewichtskonstanten geschlossen.

Dieselben Konstanten werden mit Hilfe der statistischen Mechanik auf Grund spektroskopischer Daten der einzelnen Moleküle berechnet. Es zeigt sich, daß die Messungen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten sind. In allen Fällen wird der schwere Wasserstoff von den Austauschpartnern etwas bevorzugt gegenüber Wasserstoff gebunden. Zahlenwerte der Messungen und eine ausführliche Darstellung der Versuche werden an anderer Stelle veröffentlicht[1]).

1) K. Wirtz, Naturwiss. **23**, 721, 1935; Zeitschrift phys. Chem. B **30**, 307, 1935; B **31**, 309, 1936.

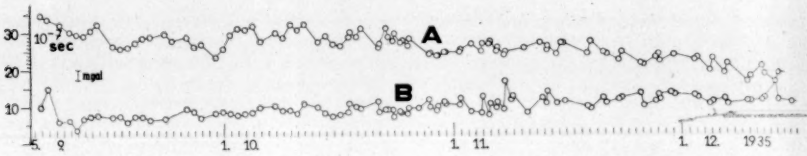
Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

O. Meißer und H. Martin[1]) (Jena), Relative Konstanz bei ortsfesten Schwerependeln.

Vor einiger Zeit sind sowohl Beobachtungsverfahren wie die entsprechenden Hilfsmittel von uns näher beschrieben worden, um die Schwingungsdauer von Schwerependeln sehr genau zu messen[2]).

Während relativer Schweremessungen im Rahmen der „geophysikalischen Reichsaufnahme" konnten in Jena als „Bezugspendel" die Halbschwingungen von Uhr-[3]) ($T_1 = 1$ sec) und üblichen Schwerependeln ($T_2 = 0{,}5$ sec) über mehrere Monate hindurch ohne äußere Eingriffe beobachtet werden. In der Figur stellt die Kurve A die Differenz $\frac{T_1}{2} - T_2$ und die Kurve B die Differenz der Halbschwingungen von zwei einzelnen auf demselben Stativ gleichzeitig gegeneinander schwingenden (Sterneck-) Halbsekundenpendeln (T_2) dar. Die beträchtlichen Schwankungen der Kurve A an einzelnen Stellen rühren von Unregelmäßigkeiten des Uhrganges innerhalb kürzerer Zeiten her, wie sich aus dem Vergleich mit anderen Uhren und Pendeln feststellen läßt.

1) Die ausführlichen Angaben erscheinen a. a. O.
2) O. Meißer und H. Martin, Physik. Zeitschrift **32**, 233—243; 1931, Gerl. Beitr. z. Geophysik, Erg.-H. f. Angew. Geophysik **2**, 1931.
3) Die Uhrwerte wurden von Herrn Dr. A. Herrmann beobachtet und berechnet.



Die Differenz der beiden Pendel (Kurve *B*) kann durch beträchtliches „Mitschwingen", weil die Pendel nicht immer gleichmäßig mit 180° Phasenverschiebung ausgelöst worden sind, oder durch Bodenbewegung gestört sein. Die Halbsekundenpendel weisen in ihrem Mittelwert wie in ihrer Differenz einen Gang von etwa $10 \cdot 10^{-7}$ sec für die drei Monate auf, die Pendel haben sich „verlängert" und ihre Differenz ist gewachsen.

Für kürzere Zeiten — diese „Normalen" dienten immer nur höchstens für einige Tage als relative Bezugsnormale — ist die Konstanz für die angestrebte Genauigkeit von $< 2{,}5$[1]$\cdot 10^{-7}$ sec ausreichend[2]).

Allgemein läßt sich sagen, daß man bei Verwendung von mehreren Schwerependeln, z. B. bei 4 Stück gleichzeitig, noch eine Konstanz von 10^{-7} sec erreichen kann. Die angeführten Messungen mit der obigen Regelmäßigkeit über einen so langen Zeitraum dürften bisher für Einzelpendel ein Optimum darstellen.

1) $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec Schwingungsdaueränderung entspricht einer Schwerediffferenz von 1 mgal für Halbsekundenpendel.

2) Für die Auswertung standen die Werte von weiteren gleichzeitig mitbeobachteten Pendeln und Uhren zur Verfügung.

Jena, Reichsanstalt für Erdbebenforschung.

H. Martin (Jena), Einschwingvorgänge.

Zur Aufzeichnung von Schwingungen sind zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Einmal können wir eine träge Masse, die relativ zur erregenden Schwingung in Ruhe bleibt, zur Kenntlichmachung von Schwingungen verwenden. Instrumente dieser Art sind die Seismometer oder Erschütterungsmesser. Zum anderen benutzt man zur Registrierung von Schwingungsvorgängen Instrumente, die ein möglichst resonanzfreies System als maßgebendes Element besitzen, wie dies bei Oszillographen, Dehnungsmessern und akustischen Aufnahme- und Wiedergabeapparaten der Fall ist. Die letztgenannte Gruppe von Instrumenten fassen wir unter der Bezeichnung Instrumente vom Galvanometertyp zusammen, weil für diese die Lösung der Schwingungsdifferentialgleichung dieselbe ist.

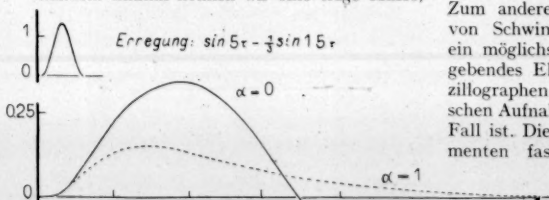


Fig. 2.

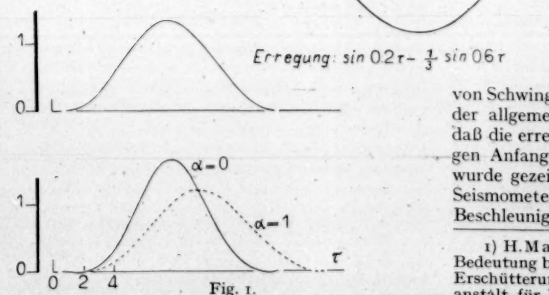


Fig. 1.

Fig. 1 u. 2. Einschwingkurven beim Galvanometer.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Formeln für den Einschwingvorgang für die beiden obengenannten Möglichkeiten der Aufzeichnung von Schwingungen abgeleitet. Dabei wurde von der allgemeinsten Voraussetzung ausgegangen, daß die erregende Schwingung mit jeder beliebigen Anfangsphase einsetzen sollte. Außerdem wurde gezeigt, unter welchen Bedingungen ein Seismometer als Schwingungsmesser oder als Beschleunigungsmesser arbeitet.

1) H. Martin, Einschwingvorgänge und ihre Bedeutung bei der Aufzeichnung von stoßähnlichen Erschütterungen. Veröffentlichung der Reichsanstalt für Erdbebenforschung in Jena. Leipzig 1935. 40 S. und 48 Fig.

An dieser Stelle sollen die Einschwingkurven gegeben werden, wenn die erregende Schwingung die Form

$$x = \sin \varkappa\tau - \tfrac{1}{3} \cdot \sin 3\varkappa\tau \qquad (1)$$

hat und nur in der Zeit $\tau = 0$ bis $\tau = \frac{\pi}{\varkappa}$ wirksam ist[1]). Dabei ist $\varkappa$ das Verhältnis der Schwingungsdauer T_0 des ungedämpften erregten Systems zur Schwingungsdauer T der erregenden Schwingung. Das dimensionslose Zeitmaß τ ist definiert durch

$$\tau = \frac{2\pi}{T_0} \cdot t. \qquad (2)$$

Für den Galvanometertyp sind unter Annahme eines ungedämpften Systems ($\alpha = 0$) und eines solchen mit aperiodischer Dämpfung ($\alpha = 1$) in den Figuren 1 und 2 die Einschwingkurven gezeichnet, wenn $\varkappa$ einmal den Wert 5 und dann 0,2 hat. Dabei erfolgte die Berechnung der Einschwingkurven derart, daß man die Konstanten der allgemeinen Lösung der Schwingungsdifferentialgleichung unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen für die beiden Schwingungen in Gleichung (1) getrennt berechnete. Zur Zeit $\tau = \pi/\varkappa$ hört die Erregung auf, und es ist die freie Schwingung ebenfalls unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen zu ermitteln.

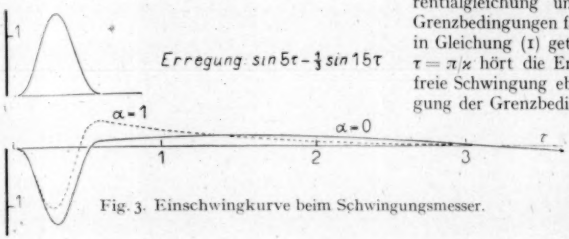


Fig. 3. Einschwingkurve beim Schwingungsmesser.

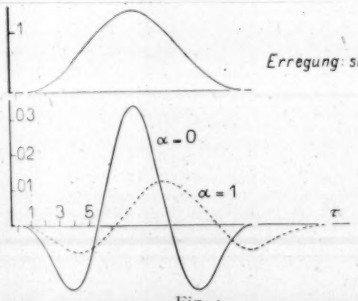


Fig. 4.
Einschwingkurve beim Beschleunigungsmesser.

Aus Fig. 1 geht hervor, daß beispielsweise ein ganz kurzer Stromstoß die Eigenschwingung eines Galvanometers, wenn auch mit einer kleineren Amplitude, je nach der Dämpfung zu längeren oder kürzeren Eigenschwingungen anregen kann. Diese Tatsache ist für akustische Vorgänge insofern wichtig, daß ein Ton im Telephon seine Ursache in einem ganz kurzen, an und für sich unhörbaren Stromstoß haben kann. Fig. 2 zeigt wieder die in der Meßtechnik bekannte Tatsache, daß der Kurvenverlauf der erregenden Schwingung von einem gedämpften System ziemlich getreu wiedergegeben werden kann. Die Figuren 3 und 4 stellen die Aufzeichnungen dar, die man mit Hilfe eines Schwingungsmessers bzw. eines Beschleunigungsmessers erhält, wenn die erregende Schwingung die Form (1) hat.

In der genannten Arbeit des Verfassers[1]), die sich besonders mit den Einschwingvorgängen bei Schwingungs- und Beschleunigungsmesser befaßte, sind die in den Figuren 3 und 4 dargestellten Kurven auch experimentell bestätigt worden.

1) S. Anm. auf Spalte 1.

Jena, Reichsanstalt für Erdbebenforschung.

---

1) Der Verlauf (1) soll in erster Annäherung eine stoßähnliche Erregung darstellen.

G. Barth (Dresden), Verallgemeinerte Brückenschaltungen[1]).

Betrachtungen über Röhrengalvanometerschaltungen führten zur Untersuchung der in der Fig. 1 wiedergegebenen verallgemeinerten Brückenschaltung.

In den vier Brückenzweigen I, II, III, IV und in dem einen der beiden Diagonalzweige, der „Brücke" V, liegen in Reihe mit den Widerständen A, B, C, D und W die elektromotorischen Kräfte s_1, s_2, s_3, s_4 und s. Der Diagonalzweig VI enthält eine Stromquelle, welche im allgemeinen die Betriebsstromquelle der Schaltung darstellt, mit der Spannung v. Die Widerstände A, B, ... W seien konstant, die elektro-

1) Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in den Ann. d. Phys.

motorischen Kräfte $s_1, s_2, \ldots s$ sollen linear von v abhängen nach den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} s_1 &= a + \alpha v, \quad s_3 = c + \gamma v, \\ s_2 &= b + \beta v, \quad s_4 = d + \delta v, \\ s &= e + \varepsilon v. \end{aligned}\right| \quad (1)$$

Diese Schaltung soll die Forderung erfüllen, daß Änderungen der Spannung v den Brückenstrom i nicht beeinflussen. Die Rechnung ergibt dafür die beiden Bedingungsgleichungen

$$\left.\left(\varepsilon + \frac{\beta D - \delta B}{B+D} - \frac{\alpha C - \gamma A}{A+C}\right) + \frac{BC - AD}{(A+C)(B+D)} = 0,\right| \quad (2)$$

$$\left.\left(e + \frac{bD - dB}{B+D} - \frac{aC - cA}{A+C}\right) + i\left(W + \frac{BD}{B+D} + \frac{A+C}{A+C}\right) = 0.\right| \quad (3)$$

I. Wir betrachten zunächst den großen Sonderfall, daß die elektromotorischen Kräfte

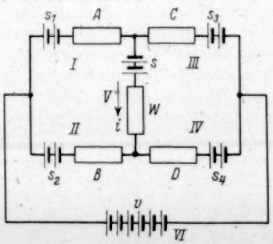


Fig. 1.

$s_1, s_2, \ldots s$ konstant sind. Für $\alpha = \beta = \cdots = \varepsilon = 0$ geht die Gleichung (2) über in die einfache Gleichung

$$A/C = B/D. \quad (2')$$

Nach dieser von der einfachen Wheatstoneschen Brückenschaltung her bekannten Gleichung lassen sich Widerstandsmessungen nach der Brückenmethode auch auf Widerstände anwenden, die entweder an elektromotorische Kräfte gebunden sind oder Effektivwiderstände von spannungsabhängigen Widerständen darstellen[1]).

1) Fig. 2 gibt die Stromspannungscharakteristik eines spannungsabhängigen Widerstandes, z. B. des Widerstandes Anode-Kathode einer Elektronenröhre wieder. Diese Charakteristik kann in einem gewissen Bereich um den Arbeitspunkt P durch ihre Tangente in P mit der Gleichung

$$v = a + A\,i$$

ersetzt werden. Diese Gleichung besagt, daß der spannungsabhängige Widerstand in seiner Wirkung

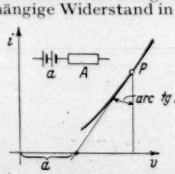


Fig. 2.

der Reihenschaltung einer elektromotorischen Kraft a (Effektivspannung) und eines Ohmschen Widerstandes A (Effektiv- oder Wechselstromwiderstand) entspricht.

Das Meßverfahren wird noch wertvoller, wenn es als Nullmethode, d. h. mit $i = 0$, arbeitet. Dann geht auch die Gleichung (3) in eine einfachere Gleichung (3′) über:

$$A/C = (a - b - e)/(c - d + e). \quad (3')$$

Nach dieser Gleichung[1]) können gleichzeitig mit den unbekannten Widerständen auch unbekannte elektromotorische Kräfte bestimmt werden.

Als Anwendungsgebiete für diese Meßverfahren seien erwähnt: die Messung effektiver Widerstände und effektiver Spannungen von spannungsabhängigen Widerständen, die Messung von Widerständen und elektromotorischen Kräften von Stromerzeugern während des Betriebes und Messungen mit Brückenschaltungen, bei welchen sich störende elektromotorische Kräfte, z. B. Thermokräfte, in den Zuleitungen bemerkbar machen.

Bisher hat uns weniger die Tatsache beschäftigt, daß es möglich ist, den Brückenstrom von Schwankungen der Speisespannung v unbeeinflußt zu halten, als vielmehr die Begleitumstände, unter denen diese Unabhängigkeit eintritt. Wir kehren jetzt zu dem eigentlichen Problem der Konstanthaltung des Brückenstromes zurück und können hier zwei Gebiete unterscheiden.

Das erste Gebiet ist ein Gebiet der Elektrotechnik. Gegeben sei eine Stromquelle, deren Spannung schwankt. Aus dieser Stromquelle soll irgendein Verbraucher mit einem möglichst konstanten Strom gespeist werden. Nach den Gleichungen (2) und (3) muß dies möglich sein, wenn dieser Verbraucher in die Brücke einer Brückenschaltung gelegt wird, die in mindestens einem der Brückenzweige eine konstante elektromotorische Kraft, z. B. in der Form der Effektivspannung eines spannungsabhängigen Widerstandes, etwa einer Glimmlampe, enthalten muß.

1) Diese Gleichung vereinfacht sich noch weiter in dem in der Meßtechnik fast ausschließlich vorkommenden Fall, daß eine unbekannte elektromotorische Kraft mit einer bekannten verglichen werden soll.

Außer diesem einfachsten Fall[1]) sind in der Fig. 1 sämtliche hier möglichen Brückenschaltungen enthalten und ihre Ergebnisse in den Gleichungen (2) und (3) zusammengefaßt.

Das zweite Anwendungsgebiet betrifft Brückenschaltungen, die bereits spannungsabhängige Widerstände oder Widerstände und elektromotorische Kräfte in den Brückenzweigen enthalten. Hier lautet die Aufgabe, durch Einführung einer zusätzlichen Stabilisierungsspannung[2]) das Instrument in der Brücke vor dem Einfluß der Schwankungen der Speisespannung zu schützen, d. h. diese Schaltung zu stabilisieren. Das bekannteste Anwendungsgebiet sind Röhrengalvanometer-Brückenschaltungen.

Für diese Schaltungen bietet eine Betrachtungsweise, nach welcher sie nur einfache Sonderfälle unserer verallgemeinerten Brückenschaltung darstellen, mehrere Vorteile. Zunächst lassen sich sämtliche bekannten Schaltungen in der Fig. 1 bzw. in den Gleichungen (2) und (3) zusammenfassen. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den auf andere Art gewonnenen Resultaten vollkommen überein. Diese einheitliche Darstellung, die für die Berechnung der verschiedenen Schaltungen immer die gleichen Röhrenkonstanten verwendet, erlaubt einen Vergleich der Schaltungen untereinander und führt zu einfachen Stabilitätsbetrachtungen. Der größte Vorteil dieser Darstellung liegt darin, daß aus dem allgemeinen Ersatzschaltbild (Fig. 1) heraus alle bisher noch nicht bekannten Schaltungen, die hier möglich sind, angegeben und mit den bereits bekannten verglichen werden können.

II. Die Gleichungen (2) und (3) lassen erkennen, daß zur Stabilisierung nicht nur eine konstante Spannung, sondern auch eine Spannung verwendet werden kann, die selbst wiederum von der Speisespannung v nach einer der Gleichungen (1) abhängt. Mit diesen Schaltungen, von denen bisher nur eine Anwendung — eine Röhrengalvanometerschaltung[1]) — bekannt ist, gewinnen wir die Möglichkeit, alle Betriebsspannungen einer gemeinsamen Stromquelle entnehmen zu können, ein Vorteil, der für viele Anwendungsgebiete wichtig ist.

1) In anderem Zusammenhang angegeben von K. Lämmchen, Hochfr. u. Elektroak. **42**, 119, 1933.

2) Die folgenden Ausführungen, die zunächst nur für Schaltungen mit konstanten Stabilisierungsspannungen gelten, behalten ihre volle Gültigkeit auch für die im letzten Abschnitt behandelten Schaltungen mit Stabilisierungsspannungen, die von der Speisespannung abhängen.

1) G. Barth, Zeitschr. f. Phys. **87**, 399, 1934.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1935.

BERICHTE.

Schwingungen mehratomiger Moleküle.

Von E. Bauermeister und W. Weizel.

Die Theorie der mehratomigen Moleküle knüpft ebenso wie die der zweiatomigen an Modelle an, die aus den wirklichen Molekülen durch Vereinfachung entstanden sind. Obwohl die mehratomigen Moleküle viel komplizierter sind als die zweiatomigen und obwohl es von ihnen viel mehr verschiedene Typen gibt, hat man für sie längst nicht so verfeinerte Modelle entwickelt und diskutiert. Bei den mehratomigen Molekülen ist eben auch die empirische Forschung nicht so wie bei den zweiatomigen in die äußersten Feinheiten der Spektren vorgedrungen, sondern noch mit den gröberen Erscheinungen beschäftigt. Bei der theoretischen Behandlung beschränkt man sich daher häufig auf eine sinngemäße Übertragung der an zweiatomigen Molekülen gewonnenen Gesetze, oft hat man die strenge wellenmechanische Behandlung durch eine überschlägige klassische Betrachtung ersetzt; feinere Wechselwirkungen hat man fast immer unberücksichtigt gelassen. Andererseits treten gewisse typisch „mehratomige" Komplikationen auf, denen besondere Aufmerksamkeit gelten muß. Wir meinen damit das Auftreten mehrerer Schwingungen im Molekül, die Aufhebung der Entartung der Rotation, die sich in eine Kreiselbewegung verwandelt, und das Auftreten neuer Symmetrieeigenschaften durch die Anwesenheit mehrerer gleicher Atome im Molekül.

Wie beim zweiatomigen Molekül kann man die Gesamtstruktur in Elektronenstruktur, Schwingungsstruktur und Rotationsstruktur zerlegen. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Strukturen hat man aber bisher kaum berücksichtigt. Wenn nötig, verfährt man (wie etwa bei Prädissoziationserscheinungen) in Analogie zu zweiatomigen Molekülen.

Dieser Bericht kann nur einen kleinen Ausschnitt aus den Fortschritten der letzten Jahre auf dem Gebiet der mehratomigen Moleküle bringen. Über die Rotation stehen bereits genug zusammenfassende Darstellungen zur Verfügung. Auch die Elektronenstruktur werden wir hier

nur soweit streifen, als es nötig ist, um den Standpunkt herauszustellen, von dem aus wir die Schwingung betrachten wollen. Selbst hier bei der Schwingung scheiden wir noch die Erörterung der Symmetrieeigenschaften aus unseren Überlegungen aus. Gerade die Symmetrieeigenschaften sind nämlich von Placzek und Wigner ausführlich beschrieben worden. Wir sind außerdem der Meinung, daß in den letzten Jahren die erfolgreiche Anwendung der Symmetriebetrachtungen andere Methoden zu sehr in den Hintergrund gedrängt hat.

Dieser Bericht stellt sich also die Aufgabe, Methoden zu erörtern, die eine Behandlung mehratomiger Moleküle über einfache Symmetrieüberlegungen hinaus ermöglichen.

Als Originalliteratur hierfür kommen hauptsächlich die Arbeiten von Teller und Mecke und ihren Mitarbeitern in Betracht. Weitere Literatur, insbesondere auch über empirische Einzelheiten, findet man in dem Buch von H. Sponer, Molekülspektren I, nachgewiesen.

Die Elektronenstruktur.

Das angemessene Modell zur Behandlung der Elektronenstruktur eines mehratomigen Moleküls wäre ein Mehrzentrensystem, bei dem man sich die Atomkerne im Raume fixiert denkt und dann die Elektronen entsprechend der Schrödinger-Gleichung anordnet. Es versteht sich von selbst, daß man sich hierbei auf die äußeren Elektronen der beteiligten Atome beschränkt.

Bei den mehratomigen Molekülen wendet sich das Hauptinteresse nicht den Eigenschaften der verschiedenen Elektronenterme, ihren Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften zu, sondern meistens beschäftigt man sich nur mit dem Grundterm des Moleküls. Nur ganz vereinzelt sind nämlich höhere Elektronenterme mehratomiger Moleküle aus Spektren soweit untersucht, daß ihre Eigenschaften mit der Theorie verglichen werden können. Das wichtigste Elektronenproblem des mehratomigen Moleküls ist die chemische Bindung. Ausführlich gesagt, handelt es sich um folgende Teilfragen.

1. Bei welcher geometrischen Anordnung der Atomkerne tritt ein Minimum der Elektronenenergie zuzüglich der Abstoßungspotentiale der Kerne ein (Gleichgewichtslage)? Gibt es etwa mehrere Gleichgewichtslagen und welche (Isomerie)?
2. Wie ändert sich die Energie bei Verrückung einzelner dieser Kerne aus der Gleichgewichtslage?
3. Welche Energie ist notwendig, um einen oder mehrere Atomkerne abzutrennen und in welcher geometrischen Anordnung hinterbleiben die Restatome?

Es würde den Rahmen dieses Artikels weit überschreiten, auch nur eine gedrängte Übersicht über die Versuche zur theoretischen Behandlung der chemischen Bindung zu geben. Es soll nur auf einen Gesichtspunkt hingewiesen werden, der die Methodik all dieser Bemühungen betrifft.

Die Theorie der chemischen Bindung zerlegt stets ein Mehrzentrensystem in einzelne Zweizentrensysteme. Die gewonnene Vorstellung der chemischen Bindung ist daher immer die einer Bindung zweier Atome aneinander, bewerkstelligt durch (meist zwei) bindende Elektronen. Das Verhalten dieser Elektronen behandelt man so, als ob es durch die Anwesenheit weiterer Kerne und Elektronen unbeeinflußt bliebe. Indem man mehrere Zweizentrensysteme aneinanderhängt, kommt man zu einer (mitunter verzweigten) Kette streng lokalisierter Einzelbindungen, wie sie schon früher durch die Valenzstriche der Chemie vorgezeichnet waren. Man muß es als überraschend bezeichnen, daß dieses spezifisch „zweiatomige" Verfahren sich im allgemeinen als sinnvoll erweist. Man könnte doch starke Wechselwirkungen örtlich benachbarter Bindungen erwarten, ja man könnte sogar an Aufteilungen von Bindungen über mehrere Atome denken. Tatsächlich deutet sich derartiges in gewissen Regeln der Chemie für die Eigenschaften organischer Ketten mit Doppelbindungen an.

Zu dem Problem der chemischen Bindung kann die spektroskopische Untersuchung der mehratomigen Moleküle nur wenig beitragen. Gelegentlich sind Schlüsse auf die geometrische Anordnung der Atome möglich. Aus der Schwingungsstruktur kann man zuweilen ermitteln, wie sich die Energie des Moleküls bei Verrückungen der Kerne aus der Gleichgewichtslage ändert, d. h. man kann die zweite der obigen Teilfragen beantworten.

Normalschwingungen.

Ein Modell für die theoretische Behandlung der Schwingungen mehratomiger Moleküle gewinnt man auf folgende Weise. Als Teilchen im Sinne der Wellenmechanik (oder klassischen Mechanik) sieht man die „Atome" an. Ihre Lage im Raum wird durch $3n$ geeignete (zunächst kartesische) Koordinaten beschrieben. Für eine bestimmte geometrische Anordnung möge ein Energieminimum U_0, also Gleichgewicht bestehen. Bei einer Veränderung dieser Anordnung ändert sich diese Energie, die im folgenden als Potential bezeichnet sei, in einer Weise, die durch die gegenseitige Lage der Atome eindeutig bestimmt ist. In dieser Potentialänderung und nur hierin soll der Einfluß der Elektronen gesehen werden.

Man führt zur Beschreibung der Lage der Atome im Raum $3n$ Koordinaten ein, bei denen die kinetische Energie die Form

$$T = \tfrac{1}{2} \sum \sum a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k \qquad (1)$$

annimmt. Unter vielen anderen besitzen die kartesischen Koordinaten der Atome schon diese Eigenschaft. Das Potential U entwickelt man nach diesen Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} U = U_0 &+ \sum \sum b_{ik} q_i q_k \\ &+ \sum \sum \sum b_{ikc} q_i q_k q_l + \cdots \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Die Koordinaten q_i seien so gewählt, daß die Gleichgewichtslage für $q_1 = q_2 = q_3 = \cdots = 0$ eintritt. Dies bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit.

Bevor man jetzt an die Aufstellung der Schrödinger-Gleichung geht, sucht man durch Einführung zweckmäßiger sog. „Normalkoordinaten" die Ausdrücke für kinetische und potentielle Energie zu vereinfachen. Es wird eine Transformation

$$q_i = \sum \alpha_{ir} \xi_r \qquad (3)$$

gesucht, die T und U in die Ausdrücke

$$T = \tfrac{1}{2} \sum \dot{\xi}_r^2 \qquad (4)$$

$$\left.\begin{aligned} U = U_0 &+ \sum \lambda_r \xi_r^2 \\ &+ \sum \sum \sum c_{rst} \xi_r \xi_s \xi_t + \cdots \end{aligned}\right| \qquad (5)$$

überführt. Zunächst gewinnt man die $3n$ Werte von λ als Wurzeln der sog. Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} b_{11} - \lambda a_{11} & b_{12} - \lambda a_{12} \cdots \\ b_{21} - \lambda a_{21} & b_{22} - \lambda a_{22} \cdots \\ b_{31} - \lambda a_{31} & b_{32} - \lambda a_{32} \cdots \end{vmatrix} = 0. \qquad (6)$$

Die Koeffizienten der Transformation α_{ir} genügen dem System der $(3n)^2$ Gleichungen

$$\sum (b_{ik} - \lambda_r \alpha_{ik}) \alpha_{ir} = 0 \qquad (7)$$

(Gleichungen für alle k und r).

Sind die Werte λ_r und die Koeffizienten α_{ir} gefunden, so erhält man aus

$$T = \tfrac{1}{2} \sum \dot{\xi}_r^2 \qquad (8)$$

$$\left.\begin{aligned} U = U_0 &+ \sum \lambda_r \xi_r^2 \\ &+ \sum \sum \sum c_{rst} \xi_r \xi_s \xi_t \cdots \end{aligned}\right| \qquad (9)$$

sofort die Schrödinger-Gleichung

$$\sum \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_r^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E - U_0 - \sum \lambda_r \xi_r^2 - \sum \sum \sum c_{rst} \xi_r \xi_s \xi_t + \cdots\right) \Psi = 0. \qquad (10)$$

In vielen Fällen darf man näherungsweise die Glieder $\sum \sum \sum c_{rst} \xi_r \xi_s \xi_t$ gegen die Glieder $\sum \lambda_r \xi^2$ vernachlässigen, wodurch die Gleichung (10) in $3n$ Teilgleichungen zerfällt:

$$\frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \xi_r^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_r - \lambda_r \xi_r^2) \psi_r = 0 \qquad (11)$$

mit $\Psi = \prod \psi_r$; $\quad E - U_0 = \sum E_r$ und

$$E_r = \frac{h}{2\pi} \sqrt{2\lambda_r} \left(v_r + \frac{1}{2}\right) \quad v_r = 1, 2, 3, \ldots \qquad (11a)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind die Hermiteschen Polynome mit den Koordinaten ξ_r als Argument.

Das Verhalten des ganzen Moleküls ist durch $3n$ sog. Normalschwingungen beschrieben.

Gewisse Komplikationen treten auf, wenn mehrere Werte λ_r gleich werden oder wenn ein oder mehrere Werte λ_r verschwinden. Diese beiden Fälle erfordern sorgsame Diskussion. Für $\lambda_r = 0$ ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \xi_r^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} E_r \psi_r = 0 \qquad (12)$$

Diese Gleichung beschreibt klassisch ausgedrückt keine Schwingung, sondern eine fortschreitende Bewegung. Je nach der Bedeutung der Koordinate ξ_r handelt es sich also um eine Translation oder Rotation des ganzen Moleküls oder einzelner seiner Teile. Während aber bei einer Schwingung die Koordinate nur einen kleinen Bereich durchläuft, nimmt die Koordinate einer fortschreitenden Bewegung beliebig große Werte an. Die Bestimmung von E_r kann nicht mehr wie bei einer Schwingung dadurch erfolgen, daß das Verschwinden der Eigenfunktion für unendlich große Werte der Koordinaten gefordert wird. Handelt es sich um drehende Bewegungen, so bestimmen sich die Energiewerte aus Periodizitätsforderungen, hat man echte Translation, so unterliegt E_r überhaupt keiner Einschränkung.

Gestreckte Moleküle.

Das geschilderte Verfahren möge an einem dreiatomigen Molekül durchgeführt werden, dessen Atome sich in der Gleichgewichtslage auf einer Geraden befinden mögen (siehe Fig. 1).

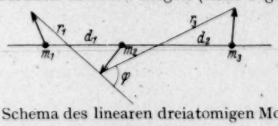


Fig. 1. Schema des linearen dreiatomigen Moleküls.

Für das Potential möge der Ansatz

$$\left.\begin{aligned} U = U_0 &+ b_1 (r_1 - d_1)^2 \\ &+ b_2 (r_2 - d_2)^2 + b\varphi^2 \end{aligned}\right| \qquad (13)$$

gelten. Als Koordinaten führen wir die Verschiebungen der Atome ein, wobei die x-Achse die durch die Gleichgewichtslage der Atome bestimmte Gerade sei. In diesen Koordinaten hat das Potential die Form:

$$U = U_0 + b_1(x_2 - x_1)^2 + b_3(x_3 - x_2)^2 + b\,\frac{d_1+d_2}{d_1 d_2}\left[\frac{(y_2-y_1)^2}{d_1} + \frac{(y_3-y_2)^2}{d_3} - \frac{(y_3-y_1)^2}{d_1+d_3}\right. \\ \left. + \frac{(z_2-z_1)^2}{d_1} + \frac{(z_3-z_2)^2}{d_3} - \frac{(z_3-z_1)^2}{d_1+d_3}\right]. \tag{14}$$

Nach Einführung der Abkürzungen $k_1 = \sqrt{\frac{b}{d_1}}$; $k_3 = \sqrt{\frac{b}{d_3}}$ lautet die Säkulargleichung des Problems:

$$\begin{vmatrix}
b_1 - m_1\lambda & -b_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-b_1 & b_1 b_3 - m_2\lambda & -b_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -b_3 & b_3 - m_3\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & k_1^2 - m_1\lambda & -k_1^2 - k_1 k_3 & k_1 k_3 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -k_1^2 - k_1 k_3 & (k_1+k_3)^2 - m_2\lambda & -k_1 k_3 - k_3^2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & k_1 k_3 & -k_1 k_3 - k_3^2 & k_3^2 - m_3\lambda & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_1^2 - m_1\lambda & -k_1^2 - k_1 k_3 & k_1 k_3 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_1^2 - k_1 k_3 & (k_1+k_3)^2 - m_2\lambda & -k_1 k_3 - k_3^2 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_1 k_3 & -k_1 k_3 - k_3^2 & k_3^2 - m_3\lambda
\end{vmatrix} = 0. \tag{15}$$

Die Gleichung (15) zerfällt sofort in:

$$\begin{vmatrix} b_1 - m_1\lambda & -b_1 & 0 \\ -b_1 & b_1 b_3 - m_2\lambda & -b_3 \\ 0 & -b_3 & b_3 - m_3\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{16}$$

und die doppelt zählende Gleichung:

$$\begin{vmatrix} k_1^2 - m_1\lambda & -k_1^2 - k_1 k_3 & k_1 k_3 \\ -k_1^2 - k_1 k_3 & (k_1+k_3)^2 - m_2\lambda & -k_1 k_3 - k_3^2 \\ k_1 k_3 & -k_1 k_3 - k_3^2 & k_3^2 - m_3\lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{17}$$

Hieraus ergeben sich die λ-Werte:

$$\lambda_1 = 0; \quad \lambda_{2,3} = \frac{b_1}{2}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + \frac{b_3}{2}\left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_2}\right) \\ \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left[b_1\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + b_3\left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^2 - 4\,b_1 b_3\left(\frac{1}{m_2 m_3} + \frac{1}{m_1 m_3} + \frac{1}{m_1 m_2}\right)} \\ \lambda_4 = 0; \quad \lambda_5 = 0; \quad \lambda_6 = k_1^2\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + k_3^2\left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_2}\right) + \frac{2}{m_2} k_1 k_3 \\ \lambda_7 = 0; \quad \lambda_8 = 0; \quad \lambda_9 = k_1^2\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + k_3^2\left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_2}\right) + \frac{2}{m_2} k_1 k_3. \tag{18}$$

Diese Berechnung trifft unter anderem auf N_2O oder CO_2 zu. Im letzteren Fall kommen noch die Vereinfachungen $m_1 = m_3$; $b_1 = b_3$; $k_1 = k_3$; $d_1 = d_3$ hinzu und man erhält die folgenden λ-Werte

$$\lambda_1 = 0; \qquad \lambda_2 = b\,\frac{2m_1 + m_2}{m_1 m_2}; \qquad \lambda_3 = \frac{b}{m_1}; \\ \lambda_4 = 0; \qquad \lambda_5 = 0; \qquad \lambda_6 = 2k^2\left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right); \\ \lambda_7 = 0; \qquad \lambda_8 = 0; \qquad \lambda_9 = 2k^2\left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right). \tag{19}$$

Im Fall des CO_2 lauten die Transformationsgleichungen der Koordinaten x, y, z in die Normalkoordinaten:

$$\left.\begin{aligned}
x_1 &= \alpha_{11}\xi_1 + \alpha_{12}\xi_2 + \alpha_{13}\xi_3 + \alpha_{14}\xi_4 + \alpha_{15}\xi_5 + \alpha_{17}\xi_7 + \alpha_{18}\xi_8\\
x_2 &= \alpha_{11}\xi_1 - \frac{2m}{M}\alpha_{13}\xi_3 + \alpha_{14}\xi_4 + \alpha_{15}\xi_5 + \alpha_{17}\xi_7 + \alpha_{18}\xi_8\\
x_3 &= \alpha_{11}\xi_1 + \alpha_{12}\xi_2 + \alpha_{13}\xi_3 + \alpha_{14}\xi_4 + \alpha_{15}\xi_5 + \alpha_{17}\xi_7 + \alpha_{18}\xi_8\\
y_1 &= \alpha_{41}\xi_1 + \alpha_{44}\xi_4 + \alpha_{45}\xi_5 + \alpha_{46}\xi_6 + \alpha_{47}\xi_7 + \alpha_{48}\xi_8 + \alpha_{49}\xi_9\\
y_2 &= \frac{\alpha_{41}+\alpha_{61}}{2}\xi_1 + \frac{\alpha_{44}+\alpha_{61}}{2}\xi_4 + \frac{\alpha_{45}+\alpha_{65}}{2}\xi_5 - \frac{2m}{M}\alpha_{46}\xi_6 + \frac{\alpha_{47}+\alpha_{67}}{2}\xi_7 + \frac{\alpha_{48}+\alpha_{68}}{2}\xi_8 - \frac{2m}{M}\alpha_{49}\xi_9\\
y_3 &= \alpha_{61}\xi_1 + \alpha_{61}\xi_4 + \alpha_{65}\xi_5 + \alpha_{46}\xi_6 + \alpha_{67}\xi_7 + \alpha_{68}\xi_8 + \alpha_{49}\xi_9\\
z_1 &= \alpha_{71}\xi_1 + \alpha_{74}\xi_4 + \alpha_{75}\xi_5 + \alpha_{76}\xi_6 + \alpha_{77}\xi_7 + \alpha_{78}\xi_8 + \alpha_{79}\xi_9\\
z_2 &= \frac{\alpha_{71}+\alpha_{91}}{2}\xi_1 + \frac{\alpha_{74}+\alpha_{94}}{2}\xi_4 + \frac{\alpha_{75}+\alpha_{95}}{2}\xi_5 - \frac{2m}{M}\alpha_{76}\xi_6 + \frac{\alpha_{77}+\alpha_{97}}{2}\xi_7 + \frac{\alpha_{78}+\alpha_{98}}{2}\xi_8 - \frac{2m}{M}\alpha_{79}\xi_9\\
z_3 &= \alpha_{91}\xi_1 + \alpha_{94}\xi_4 + \alpha_{95}\xi_5 + \alpha_{76}\xi_6 + \alpha_{97}\xi_7 + \alpha_{98}\xi_8 + \alpha_{79}\xi_9 .
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

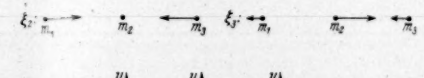
Die geometrische Bedeutung der Normalkoordinaten ergibt sich sofort aus diesen Gleichungen. Sind ξ_2, ξ_3, $\xi_4 \ldots \xi_9$ gleich Null und nur ξ_1 von Null verschieden, so findet man:

$$\xi_1: x_1 = x_2 = x_3;\quad y_2 = \frac{y_1+y_3}{2};\quad z_2 = \frac{z_1+z_3}{2}. \quad (21)$$

Dasselbe findet man für ξ_4, ξ_5, ξ_7 und ξ_8. Diesen Normalkoordinaten entsprechen aber beliebige Translationen ($y_1 = y_2 = y_3$; $z_1 = z_2 = z_3$) und Rotationen des ganzen Moleküls. Ferner ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}
&\xi_2:\ x_1 = -x_3;\ x_2 = 0;\\
&\qquad y_1 = y_2 = y_3 = z_1 = z_2 = z_3 = 0;\\
&\xi_3:\ x_1 = x_3;\ x_2 = -\frac{2m}{M}x_1;\\
&\qquad y_1 = y_2 = y_3 = z_1 = z_2 = z_3 = 0;
\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

$$\xi_6 \text{ oder } \xi_9:\ x_1 = x_2 = x_3 = 0;\ y_1 = y_3;\quad y_2 = -\frac{2m}{M}y_1;\ z_1 = z_3;\ z_2 = -\frac{2m}{M}z_1.$$



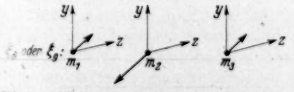


Fig. 2. Normalschwingungen des linearen dreiatomigen Moleküls.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß zu der fünffach zählenden Wurzel $\lambda = 0$ der Säkulargleichung fünffach unendlich mannigfaltige Verrückungen gehören, die durch die 4 Gleichungen zwischen den Koordinaten $x_1 \ldots z_3$

$$x_1 = x_2 = x_3;\quad y_2 = \frac{y_1+y_3}{2};\quad z_1 = \frac{z_1+z_3}{2} \quad (23)$$

noch zugelassen werden. Für die doppelten Werte $\lambda_6 = \lambda_9$ sind noch doppelt unendlich viele Verrückungen als Normalkoordinaten möglich, da 7 Gleichungen zwischen den 9 ursprünglichen Koordinaten bestehen.

Auf die soeben behandelten Fälle läßt sich sehr leicht das Azetylenmolekül zurückführen, dessen 4 Atome sich im Gleichgewicht auf einer Geraden befinden. Als Potential kann man setzen:

$$\left.\begin{aligned}
U = U_0 &+ b_1(r_1 - d_1)^2 + b_1(r_3 - d_1)^2\\
&+ b_2(r_2 - d_2)^2 + b(\varphi_1^2 + \varphi_3^2).
\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

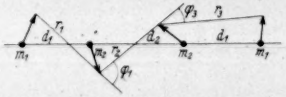


Fig. 3. Schema des linearen vieratomigen Moleküls.

Wie oben zerfällt die Säkulargleichung sofort in einen zur x-Richtung gehörigen Teil und einen doppelten Anteil, der zu den Richtungen y bzw. z gehört, nämlich:

$$\begin{vmatrix}
b_1 - m_1\lambda & -b_1 & 0 & 0\\
-b_1 & b_1 + b_2 - m_2\lambda & -b_2 & 0\\
0 & -b_2 & b_1 + b_2 - m_2\lambda & -b_1\\
0 & 0 & -b_1 & b_1 - m_1\lambda
\end{vmatrix} = 0, \quad (25)$$

mit den Wurzeln:

$$\lambda_1 = 0; \quad \lambda_2 = b_1\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)$$
$$\lambda_{3,4} = \frac{b_1}{2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)+\frac{b_2}{m_1} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left[b\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)-\left(\frac{2b}{m_2}\right)\right]^2+8\,b_1 b_2\,\frac{1}{m_2^2}} \qquad (26)$$

und

$$\begin{vmatrix} k_1^2-\lambda m_1 & -k_1^2-k_1k_2 & k_1k_2 & 0 \\ -k_1^2-k_1k_2 & k_1^2+2k_2^2+2k_1k_2-\lambda m_2 & -2k_2^2-2k_1k_2 & k_1k_2 \\ k_1k_2 & -2k_2^2-2k_1k_2 & k_1^2+2k_2^2+2k_1k_2-\lambda m_2 & -k_1^2-k_1k_2 \\ 0 & k_1k_2 & -k_1^2-k_1k_2 & k_1^2-\lambda m_1 \end{vmatrix} = 0, \qquad (27)$$

wo

$$k_1^2 = \frac{b}{d_1^2}; \quad k_2^2 = \frac{b}{d_2^2};$$

mit den Wurzeln:

$$\lambda_5 = 0; \quad \lambda_6 = 0; \quad \lambda_7 = \frac{2k_1^2}{m_1}; \quad \lambda_8 = \frac{k_1^2}{m_1}+\frac{k_1^2}{m_2}+\frac{4k_2^2}{m_2}+\frac{4k_1k_2}{m_2};$$
$$\lambda_9 = 0; \quad \lambda_{10} = 0; \quad \lambda_{11} = \frac{2k_1^2}{m_1}; \quad \lambda_{12} = \frac{k_1^2}{m_1}+\frac{k_1^2}{m_2}+\frac{4k_2^2}{m_2}+\frac{4k_1k_2}{m_2}. \qquad (28)$$

Uneigentliche Schwingungen.

Es muß jetzt untersucht werden, inwieweit die formale Einführung von Normalkoordinaten auch physikalisch sinnvoll ist. Da das Potential gegenüber Translationen und Rotationen des ganzen Moleküls invariant ist, können solche Koordinaten gewählt werden, daß sechs von ihnen im Potential nicht auftreten. Demgemäß ist in der Säkulargleichung (15) die Wurzel $\lambda = 0$ mindestens sechsmal vorhanden. Nur bei geradlinigen Molekülen ist die Wurzel $\lambda = 0$ nur fünffach, dafür treten aber mindestens zwei gleiche von Null verschiedene Wurzeln auf. Sind außer den sechs genannten Wurzeln $\lambda = 0$ noch weitere Wurzeln $\lambda = 0$ vorhanden, so gehören auch hierzu keine Schwingungen. Die zugehörigen Bewegungen werden oft als Rotationen bezeichnet (z. B. Drehungen der CH_3-Gruppen gegeneinander bei Äthan). In diesen Fällen bestimmen gerade die höheren Entwicklungsglieder das Verhalten, und die Einführung der Normalkoordinaten ist keine brauchbare erste Näherung. Selbst wenn in den höheren Entwicklungsgliedern die betreffende Koordinate nicht vorkommt, treten Komplikationen auf, die wir weiter unten genauer erörtern.

Was tritt aber ein, wenn gewisse λ-Werte nicht exakt Null sind, sondern nur klein gegenüber den übrigen werden? In der klassischen Mechanik schließt dies die Anwendung der Normalkoordinaten nicht aus; man muß sich nur auf hinreichend kleine Amplituden beschränken. In der Wellenmechanik ist aber gerade eine solche Beschränkung durch die Randbedingungen unmöglich gemacht. Auch im niedrigsten Energiezustand bestreicht die Eigenfunktion einen endlichen Koordinatenbereich. Beurteilen wir die Größe dieses Bereichs nach dem Wert des Ausdrucks

$$|\bar{\xi}| = \int_{-\infty}^{+\infty} |\xi|\,\psi^2 d\xi = 2\int_0^{\infty} \xi\,\psi^2 d\xi, \qquad (29)$$

so ergibt sich sogar, daß $|\bar{\xi}|$ proportional $\lambda^{-\frac{1}{4}}$ ist, d. h. um so größer, je kleiner λ ist. Bei kleinem λ_r ist es also unvermeidlich, daß in der Potentialentwicklung

$$U = U_0 + \sum \lambda_r \xi_r^2 + \sum\sum\sum c_{rst}\xi_r\xi_s\xi_t$$

die Glieder dritter und höherer Ordnung zu beträchtlichem, vielleicht sogar zu bestimmendem Einfluß gelangen. Wenn λ_r allzu klein ist, ist demnach unter Umständen das Normalkoordinatenverfahren überhaupt kein geeigneter Ausgangspunkt einer Näherungsrechnung.

Das Ergebnis ist folgendes:

Das Verhalten eines mehratomigen Moleküls kann durch $3n$ Normalschwingungen beschrieben werden. Unter ihnen finden sich 6 (bei geradlinigen Molekülen 5) uneigentliche Schwingungen, nämlich die Rotation und Translation des ganzen Moleküls. Treten außerdem weitere Schwingungen mit den Frequenzen (λ) Null oder mit kleinen Frequenzen auf, so müssen auch diese als uneigentliche Schwingungen betrachtet werden. Unter uneigentlichen Schwingungen sind in diesem Sinne solche Arten des Verhaltens gemeint, über die nur bekannt ist, daß sie keine Schwingungen sind. In besonderen Fällen mögen innere Rotationen unter die uneigentlichen Schwingungen fallen, im allgemeinen dürfen diese Bewegungen auch nicht als einfache Rotationen angesehen werden.

Valenzschwingungen.

Es drängt sich jetzt die Frage auf, ob man für das Potential Ansätze angeben kann, die sich in einer größeren Zahl von Fällen bewähren. Der wichtigste Ansatz ist wohl das sog. Valenzkraftsystem[1]), das eine Verfeinerung der chemischen Strukturformeln darstellt. Man nimmt an, daß das Potential in erster Linie durch eine Summe von Gliedern $b_i(r_i - d_i)^2$ beschrieben sei, wo die r_i die Abstände zweier durch einen Valenzstrich verbundener Atome, d_i deren Gleichgewichtsabstand bedeutet. Hierdurch erhält der Valenzstrich auch einen quantitativen Inhalt, indem er einen Normalabstand d_i und einen Koeffizienten b_i festlegt. Sind mehrere Atome an ein Zentralatom gebunden, so sollen die Valenzen gerichtet sein, d. h. im Potential sollen auch Glieder $c_i \Delta\varphi_i^2$ auftreten, wo $\Delta\varphi_i$ die Abänderungen der Winkel zwischen den Valenzrichtungen bedeuten. Allerdings sollen die Koeffizienten c_i erheblich kleiner als die Koeffizienten b_i sein. Die Glieder der Potentialentwicklung, die von den Abständen nicht durch Valenzstriche verbundener Atome abhängen, sollen höchstens als kleine Korrektionen in Betracht gezogen werden. Dieser Ansatz für das Potential stellt nicht nur eine bedeutende Vereinfachung dar, sondern er ist auch zweifellos in Übereinstimmung mit dem Erfahrungsmaterial der Chemie. Vorsichtige Beurteilung ist nur immer am Platze, wo Doppelbindungen oder Ringbindungen auftreten, wo sich nämlich nicht oder nur teilweise lokalisierte Bindungen bemerkbar machen.

Besteht ein Molekül aus n Atomen mit der Valenzzahl z_i und kommen keine Doppelbindungen vor, so ist die Zahl der Valenzstriche und damit der Koeffizienten b_i gleich $\frac{1}{2}\sum_1^n z_i$. Von den $3n$ Koordinaten der Atome sind damit ebenso viele festgelegt, bzw. ihre Abänderungen sind mit Auslösung von Kraftwirkungen verknüpft. Durch die Valenzwinkel werden weitere $\sum_1^n k_i$ Koordinaten festgelegt, worin $k_i = 2z_i - 3$ ist, außer für $z_i = 1$, wo $k_i = 0$ ist. $3n - \frac{1}{2}\sum(z_i - 2k_i)$ Koordinaten treten also bei geeigneter Wahl im Potential nicht auf, und es gibt infolgedessen ebenso viele Wurzeln $\lambda = 0$ der Säkulargleichung.

Wir müssen jetzt untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen ein einfacher Zusammenhang zwischen den Koeffizienten b_i und c_i und bestimmten Normalschwingungen des Moleküls besteht. Nach Mecke können unter den Normalschwingungen $\frac{1}{2}\sum z_i$ Valenzschwingungen gefunden werden. Die übrigen Normalschwingungen können zum Teil nach Mecke als Knickschwingungen (Deformationsschwingungen) aufgefaßt werden, bei denen sich die Abstände der durch Valenzstriche verbundenen Atome nicht ändern, sondern nur die Valenzwinkel Änderungen erfahren.

Als ganz grobe Näherung seien die Koeffizienten c_i gleich Null gesetzt. Führt man jetzt Normalkoordinaten ein, so liefert die Säkulargleichung $\frac{1}{2}\sum z_i$ von Null verschiedene Werte, die natürlich teilweise auch unter sich gleich sein können. In dieser Näherung werden somit $\frac{1}{2}\sum z_i$ Normalschwingungen definiert, die insofern als Valenzschwingungen bezeichnet werden können, als sie von Valenzkräften herrühren, die durch die Koeffizienten b_i repräsentiert werden. In dieser Näherung bleibt der Charakter der zu $\lambda = 0$ gehörigen Bewegungen vorläufig noch unbestimmt. Keineswegs darf aber etwa eine Zuordnung der verschiedenen Wurzeln λ_r zu bestimmten Valenzstrichen vorgenommen werden. Dies ist gänzlich unzulässig, auch wenn alle λ_r verschieden sind und keinerlei Resonanz vorliegt. Auch näherungsweise ist eine solche Zuordnung nicht möglich, ohne daß noch weitere Annahmen hinzugenommen werden, auf die wir gleich weiter unten zurückkommen werden. Um die Verhältnisse zu klären, betrachten wir eine eindimensionale Kette von n Atomen mit den Massen m_i, wo jedes Atom mit dem folgenden durch eine Valenz (b_i, d_i) verknüpft sei.

Das Potential lautet hier:

$$U = U_0 + \sum_1^{n-1} b_i (r_i - d_i)^2, \tag{30}$$

die Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} \text{usw.} & -b_{i-1} & 0 & 0 \\ -b_{i-1} & b_{i-1} + b_i - m_i\lambda & -b_i & 0 \\ 0 & -b_i & b_i + b_{i+1} - m_{i+1}\lambda & -b_{i+1} \\ 0 & 0 & -b_{i+1} & b_{i+1} + b_{i+2} - m_{i+2}\lambda \text{ usw.} \end{vmatrix} = 0. \tag{31}$$

Sind die b_i und m_i alle von gleicher Größenordnung, so ist auch näherungsweise keinerlei Zuordnung der Wurzeln λ_r zu bestimmten b_i und damit bestimmten Bindungen möglich. Ist hingegen die Bindung zwischen dem i-ten und dem $i+1$-ten Atom sehr schwach, also b_i klein, so

[1]) Siehe hierzu Mecke, Zeitschr. f. Phys. Chem. (B) 16, 409 u. 421, 1932.

zerfällt die Säkulargleichung in zwei Teile, und die Wurzeln λ_r können in grober Näherung den Molekülstücken zu beiden Seiten der schwachen Bindung zugeteilt werden. In diesem Fall gehören die Normalschwingungen im wesentlichen jeweils einem der beiden Molekülteile zu. Besonders wichtig ist die Behandlung von Wasserstoffatomen, die wegen ihrer Einwertigkeit nur endständig auftreten. Die Säkulargleichung kann dann

$$\begin{vmatrix} \frac{b_1}{m_1}-\lambda & -\frac{b}{\sqrt{m_1 m_2}} & 0 \\ -\frac{b_1}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{b_1+b_2}{m_2}-\lambda & -\frac{b_2}{\sqrt{m_2 m_3}} \\ 0 & -\frac{b_2}{\sqrt{m_2 m_3}} & \frac{b_2+b_3}{m_3}-\lambda \text{ usw.} \end{vmatrix} = 0 \qquad (32)$$

geschrieben werden. Jedenfalls ist $\frac{b_1}{m_1}$ erheblich größer als $\frac{b_1}{\sqrt{m_1 m_2}}$ (im Fall C—H schon 3,5mal, O—H 4mal) und in ganz grober Näherung erhält man $\lambda = \frac{b_1}{m_1}$. Hierdurch wird verständlich, daß bei allen organischen Verbindungen gewisse ultrarote Absorptionsbanden aufgefunden werden, die man der C—H-Bindung zuordnen kann. Aus dem gleichen Grunde treten auch ganz charakteristische N—H-Frequenzen auf.

Kettenmoleküle.

Ohne besondere Annahmen zu machen, läßt sich offenbar nur den Bindungen des Wasserstoffs eine bestimmte, in verschiedenen Molekülen mit mehr oder weniger geringfügigen Abweichungen immer wiederkehrende Frequenz zuordnen. Dies schließt natürlich nicht aus, daß in Wirklichkeit aus besonderen, noch zusätzlich hinzutretenden Gründen doch gewissen Bindungen charakteristische Frequenzen zugeordnet werden müssen. Die Theorie vermag eine Anzahl von Modellen durchzurechnen, und nach dem Vergleich des Ergebnisses der Rechnung mit dem empirischen Material kann dann auf das Zutreffen des einen oder anderen Modells geschlossen werden.

Um diese Verhältnisse noch zu klären, sei ein einfaches, jedoch nirgends realisiertes Modell untersucht. n gleiche Atome liegen auf einer Geraden. Die Säkulargleichung lautet:

$$\begin{vmatrix} \frac{b}{m}-\lambda & -\frac{b}{m} & \\ -\frac{b}{m} & \frac{2b}{m}-\lambda & -\frac{b}{m} \\ 0 & -\frac{b}{m} & \text{usw.} \end{vmatrix} = 0. \qquad (35)$$

Setzt man $\lambda = \frac{b}{m}(2-k)$, so nimmt die Säkulargleichung die einfache Form an:

$$\begin{vmatrix} -1+k & -1 & 0 & 0 & & \\ -1 & k & -1 & 0 & & \\ 0 & -1 & k & -1 & & \\ 0 & 0 & -1 & k & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & k & -1 \\ & & & & -1 & -1+k \end{vmatrix} = 0. \qquad (36)$$

Sei B_n die n-zeilige Determinante

$$\begin{vmatrix} k & -1 & 0 & & \\ -1 & k & -1 & & \\ 0 & -1 & k & \text{usw.} & \end{vmatrix} \qquad (37)$$

so gilt:

$$B_n = k B_{n-1} - B_{n-2}; \quad B_1 = k; \quad B_2 = k^2 - 1.$$

Hieraus folgt, daß B_n für gerade n nur gerade, für ungerade n nur ungerade Potenzen von k enthält.

Die Säkulargleichung lautet dann:

$$(k-1)^2 B_{n-2} - 2(k-1) B_{n-3} + B_{n-4} = 0 \qquad (38)$$

oder umgeformt:

$$\begin{aligned} (k-1)(B_{n-1} - B_{n-2}) - (B_{n-2} - B_{n-3}) &= 0 \\ (k-2) B_{n-1} &= 0. \end{aligned} \qquad (39)$$

Wir haben somit in jedem Fall die Wurzel $k = 2$, d. h. $\lambda = 0$, und außerdem die Wurzeln von $B_{n-1} = 0$.

Die Wurzeln von $B_{n-1} = 0$ findet man sofort, indem man die Spalten mit $\sin s\beta$ multipliziert, wo s der Spaltenindex ist, und alle Spalten addiert. In der r-ten Zeile stehen dann die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} k \sin r\beta - \sin(r-1)\beta - \sin(r+1)\beta \\ = \sin r\beta (k - 2\cos\beta), \end{aligned} \qquad (40)$$

in der ersten und letzten Zeile aber:

$$k \sin\beta - \sin 2\beta = \sin\beta(k - 2\cos\beta), \quad (41\,a)$$

$$\left.\begin{aligned} &k \sin(n-1)\beta - \sin(n-2)\beta \\ &= \sin(n-1)\beta(k - 2\cos\beta) + \sin n\beta. \end{aligned}\right\} \quad (41\,b)$$

Die Ausdrücke (40) kann man für alles gleichzeitig zum Verschwinden bringen durch: $k = 2\cos\beta$. Durch diesen Ansatz verschwindet auch (41a). Soll auch noch (41b) verschwinden und somit die Säkulargleichung befriedigt werden, so muß

$$\sin n\beta = 0$$

sein. Hieraus ergeben sich für β die Werte:

$$\beta = \frac{r\pi}{n} \quad (42)$$

und man erhält:

$$k = 2\cos\frac{r\pi}{n}; \qquad \lambda = \frac{2b}{m}\left(1 - \cos\frac{r\pi}{n}\right). \quad (43)$$

r durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen von 1 bis $n-1$. Zwar machen auch $r = 0$ und $r = n$ den $\sin n\beta$ zu Null, doch sind dies triviale Lösungen, da hierdurch alle $\sin s\beta$ verschwinden. Die Wurzeln k liegen alle zwischen $+2$ und -2 und sind zu Null symmetrisch. $k = 0$ tritt nur bei geradem n auf.

Berücksichtigen wir die Gleichung (11a), so erhalten wir für ein gestrecktes Kettenmolekül:

$$\left.\begin{aligned} E_r &= \frac{h}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}\left(1 - \cos\frac{r\pi}{n}\right)}; \\ \tilde{\nu}_r &= \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}\left(1 - \cos\frac{r\pi}{n}\right)} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2b}{m}}\sin\frac{r\pi}{n}. \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

Bei gerader Atomzahl tritt die Frequenz $\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2b}{m}}$ auf, die man auch schon beim entsprechenden zweiatomigen Molekül hat, und die man deshalb gern der betreffenden Bindung zuordnen wird. Bei ungerader Atomzahl tritt diese Frequenz dagegen überhaupt nicht auf. Die Fig. 4, 5 und 6 zeigen die Abhängigkeit von λ und der Frequenz von der Kettenlänge des Moleküls.

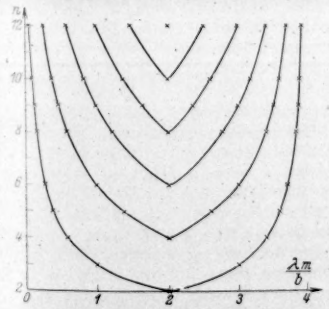


Fig. 4. Die Wurzeln der Säkulargleichung in Abhängigkeit von der Gliedzahl der Kette.

Wie man sieht, kann man bei einem gestreckten Kettenmolekül den einzelnen Valenzstrichen keine Frequenzen zuschreiben. Dies ist weder in dem Sinn zulässig, daß der Zahlwert der Frequenz derselbe wäre wie bei dem diesen Valenzstrich am einfachsten repräsentierenden zweiatomigen Molekül, noch in den Sinne, daß an der Bewegung nur zwei Atome teilnehmen.

Letzteres wird sofort klar, wenn man daran denkt, daß die $\sin(s - 1/2)\beta$ nichts anderes als die α_{ir} der Transformation (3) sind und daß sinngemäß die zu einem Index r gehörigen die Koordinaten x_s für $\xi_r = 1$ bedeuten. Die Fig. 7 zeigt die Schwingungsbilder für $n = 6$.

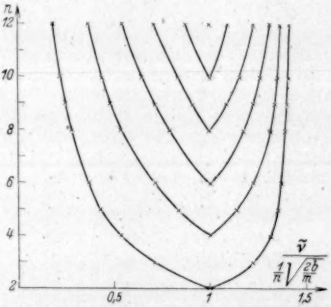


Fig. 5. Die Grundfrequenzen in Abhängigkeit von der Gliedzahl der Kette (gestreckte Kette).

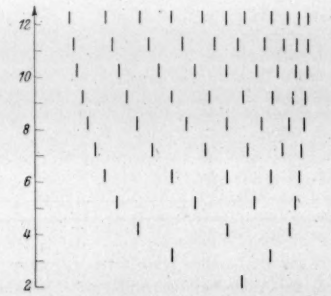


Fig. 6. Die Grundfrequenzen von gestreckten Ketten von 2 bis 12 Gliedern in Form eines Spektrums.

Fig. 7. Schwingungsbilder einer gestreckten Kette von 6 Atomen.

Statt von der Säkulardeterminante (35) auszugehen, kann man auch sofort das zugehörige Gleichungssystem (7) in Angriff nehmen. Dieser Weg ist von Bartholomé und Teller beschritten worden. Dies ergibt:

$$m\lambda_r \alpha_{i,r} = 2b\alpha_{i,r} - b\alpha_{i-1,r} - b\alpha_{i+1,r}$$
$$m\lambda_r \alpha_{1,r} = b\alpha_{1,r} - b\alpha_{2,r}$$
$$m\lambda_r \alpha_{n,r} = b\alpha_{n,r} - b\alpha_{n-1,r};$$

oder wenn wir einfach x_i statt $\alpha_{i,r}$ schreiben:

$$\left.\begin{aligned} m\lambda_r x_i &= 2bx_i - bx_{i-1} - bx_{i+1} \\ &= b(l_{i-1} - l_i) \end{aligned}\right| \quad (45a)$$
$$m\lambda_r x_1 = bx_1 - bx_2 = -bl_1 \quad (45b)$$
$$m\lambda_r x_n = bx_n - bx_{n-1} = bl_{n-1}. \quad (45c)$$

Hierin bedeuten die l_i die Veränderungen des Abstandes des i-ten vom nächstfolgenden Atom. Auf der rechten Seite stehen dann einfach die negativen halben Kräfte, die auf das i-te Atom wirken. Man sieht sogleich, daß dieses Verfahren sich von dem vorigen nur unwesentlich unterscheidet.

Aus Gleichung (45a) ergibt sich:

$$m\lambda_r l_i = 2bl_i - b(l_{i-1} + l_{i+1}) \quad (46a)$$
$$m\lambda_r l_1 = 2bl_1 - bl_2 \quad (46b)$$
$$m\lambda_r l_{n-1} = 2bl_{n-1} - bl_{n-2}, \quad (46c)$$

und hierzu gehört die Säkulargleichung (37).

Das soeben behandelte Modell eines gestreckten Moleküls aus gleichen Atomen ist auf die wirklich existierenden Kettenmoleküle nicht anwendbar, wenn es auch schon gewisse Gesetzmäßigkeiten für diese erkennen läßt. Wir kommen aber der Wirklichkeit näher, wenn wir eine Atomkette diskutieren, bei der die Verbindungslinien aufeinanderfolgender Atome einen Winkel $\pi - \vartheta$ bilden. Den Winkel ϑ wollen wir als Valenzwinkel bezeichnen. Über die wirksamen Kräfte machen wir folgende Annahmen: Bei Veränderungen der Entfernung benachbarter Atome sollen große Kräfte auftreten, die zum Potential die Glieder

$$b\, l_i^2$$

beitragen. Auch bei der Änderung des Valenzwinkels sollen Kräfte auftreten, die bewirken, daß der Valenzwinkel nur kleine Abänderungen vom Werte ϑ erfährt. Gemessen an den obigen Kräften mögen sie aber unbedeutend sein. In erster Näherung berücksichtigen wir also diese Kräfte im Potential gar nicht, in der übrigen Überlegung nur insofern, als wir dem Valenzwinkel den unveränderlichen Wert ϑ zulegen.

Legen wir jetzt durch die Verbindungslinie des i-ten und $i+1$-ten Atoms die x-Achse, so sind die x-Komponenten der halben Kräfte auf das i-te und $i+1$-te Atom

$$b(l_i - l_{i-1}\cos\vartheta)$$
bzw.
$$b(l_{i+1}\cos\vartheta - l_i).$$

Aus Gleichung (45a) erhält man:

$$-m\lambda_r x_i = b(l_i - l_{i-1}\cos\vartheta)$$
$$-m\lambda_r x_{i+1} = b(l_{i+1}\cos\vartheta - l_i),$$

oder durch Subtraktion:

$$-m\lambda_r l_i = b[-2l_i + \cos\vartheta\,(l_{i+1} + l_{i-1})]. \quad (47a)$$

Diese Gleichung gilt jetzt aber unabhängig von der speziellen Wahl der obigen Koordinaten. Für die beiden Enden der Kette ergibt sich:

$$-m\lambda l_1 = b[-2l_1 + l_2\cos\vartheta] \quad (47b)$$
$$-m\lambda l_{n-1} = b[-2l_{n-1} + l_{n-2}\cos\vartheta]. \quad (47c)$$

Zu dem Gleichungssystem (46) gehört die Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} 2b - m\lambda & -b\cos\vartheta & & \\ -b\cos\vartheta & 2b - m\lambda & -b\cos\vartheta & \\ 0 & -b\cos\vartheta & 2b - m\lambda & \\ & & & \text{usw.} \end{vmatrix} = 0,$$

die durch

$$2b - m\lambda = b \cdot k\cos\vartheta$$

sofort in die Form (37) der Säkulargleichung übergeht. Wir erhalten also für die gewinkelte Kette

$$\left.\begin{aligned} \lambda_r &= \frac{2b}{m}\left(1 - \cos\vartheta\cos\frac{r\pi}{n}\right); \\ \tilde{\nu}_r &= \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}\left(1 - \cos\vartheta\cos\frac{r\pi}{n}\right)}\left(\frac{n}{r\pi}\right). \end{aligned}\right| \quad (48)$$

Durch die Winkelung kommt eine Zusammendrängung des Bereiches zustande, in dem die Grundfrequenzen liegen. Ist der Winkel ϑ gleich 90°, so tritt die Frequenz $\tilde{\nu} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}}$ $(n-1)$-mal auf. In diesem Fall hätte man also die Frequenz, die man der einzelnen Bindung zuschreiben möchte, ermittelt. Die Schwingungen allerdings erstrecken sich auch jetzt über das ganze Molekül, nicht nur über die nächste Umgebung dieser Bindung. Besonders interessant ist für uns der Winkel

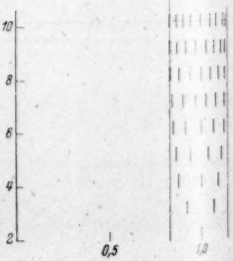


Fig. 8. Grundfrequenzen von gewinkelten Ketten beim Valenzwinkel 70,5 (Kohlenstoffkette).

$\vartheta = 70{,}5°$, der bei einer Kohlenstoffkette auftritt. Für solche Kohlenstoffketten zeigt Fig. 8 die Abhängigkeit des theoretischen Spektrums von der Kettenlänge.

Verhältnismäßig leicht kann man jetzt ein Modell behandeln, bei dem die endständigen Atome von den übrigen Atomen der Kette verschieden sind. Für die inneren Atome bleibt die Gleichung (47a) einfach bestehen, an Stelle der Gleichungen (47b, a) treten:

$$\lambda l_1 = \left(\frac{b'}{m} + \frac{b'}{m'}\right) l_1 - \frac{b}{m} \cos\vartheta' l_2 , \qquad (48a)$$

$$\lambda l_{n-1} = \left(\frac{b'}{m} + \frac{b'}{m'}\right) l_{n-1} - \frac{b}{m} \cos\vartheta' l_{n-2} , \qquad (48b)$$

$$m\lambda l_2 = 2b l_2 - b l_3 \cos\vartheta - b' l_1 \cos\vartheta' , \qquad (49a)$$

$$m\lambda l_{n-2} = 2b l_{n-2} - b l_{n-3} \cos\vartheta - b' l_{n-1} \cos\vartheta' . \qquad (49b)$$

Wir erfüllen die Gleichung (47a) jetzt durch:

$$\lambda = \frac{2b}{m}(1 - \cos\beta\cos\vartheta) \qquad (50)$$

und

$$l_i = \sin(i\beta + \delta) \qquad (51)$$

für $i = 2, 3, \ldots n-2$.

Die Gleichungen (49a, b) werden befriedigt, wenn wir

$$\left.\begin{aligned} l_1 &= \frac{b\cos\vartheta}{b'\cos\vartheta'} \sin(\beta + \delta) ; \\ l_{n-1} &= \frac{b\cos\vartheta}{b'\cos\vartheta'} \sin[(n-1)\beta + \delta] \end{aligned}\right| \qquad (52)$$

setzen, und wenn wir noch

$$\delta = -\frac{n\beta}{2} \quad \text{oder} \quad \delta = \frac{\pi}{2} - \frac{n\beta}{2} \qquad (53)$$

einführen, werden die Gleichungen (48a) und (48b) identisch, nämlich:

$$\frac{2b}{m} - \frac{b'}{m} - \frac{b'}{m'} = \cos\vartheta \left[\frac{2b}{m}\cos\beta - \frac{b'\cos^2\vartheta'}{m\cos^2\vartheta} \frac{\sin\left(\frac{n}{2} - 2\right)\beta}{\cos\left(\frac{n}{2} - 1\right)\beta}\right] . \qquad (54)$$

Diese Gleichung bestimmt nun β. Es ergeben sich $n-1$ verschiedene Werte von β. Sind diese sämtlich reell, so liegen nach Gleichung (50) die λ zwischen $\frac{2b}{m}(1+\cos\vartheta)$ und $\frac{2b}{m}(1-\cos\vartheta)$ und die Frequenzen zwischen $\tilde{\nu} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}}(1+\cos\vartheta)$ und $\tilde{\nu} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}}(1-\cos\vartheta)$. Die Frequenzen einer Kette mit fremden endständigen Atomen liegen also in demselben Bereich wie bei der Kette aus nur gleichen Atomen, wenn alle β reell sind. Die Bedingungen hierfür sind:

$$\left.\begin{aligned} \frac{b'm}{(2b - b')m} &> 1 - \cos\vartheta , \\ \frac{b'm}{(2b - b')m} &< 1 + \cos\vartheta ; \end{aligned}\right| \qquad (55)$$

wobei $\cos\vartheta = \cos\vartheta'$.

Die l_i bedeuten wie früher die Veränderungen der Atomabstände, und deshalb erstrecken sich alle Normalschwingungen auf das ganze Molekül. Die Abweichungen von Fig. 6 sind um so kleiner, je weniger b', m' und ϑ' von b, m und ϑ abweichen.

Sind die Bedingungen (55) nicht erfüllt, so gibt es $n-2$ reelle Werte von β, und die zugehörigen Schwingungen erstrecken sich wie oben auf das ganze Molekül. Die beiden anderen Werte β sind imaginär, $\cos\beta$ ist jetzt größer als 1 oder kleiner als -1, und die zugehörigen Frequenzen liegen außerhalb des für die Kette aus gleichen Atomen charakteristischen Intervalls.

Die Veränderungen der Atomabstände sind für diese Normalschwingungen durch

$$l_i = -\mathfrak{Sin}\left(\frac{n}{2} - i\right)\gamma \quad \gamma = \beta\sqrt{-1} ,$$

oder

$$l_i = \mathfrak{Cos}\left(\frac{n}{2} - i\right)\gamma$$

beschrieben, d. h. die Bewegung findet hauptsächlich an den Enden der Kette statt und klingt gegen die Mitte des Moleküls um so schneller ab, je stärker die Bedingungen (55) verletzt werden.

Über die Normalschwingungen einer Kette von gleichen Atomen läßt sich also folgendes aussagen. Gehört zu der Bindung von zweien solcher Atome im zweiatomigen Molekül die Frequenz $\tilde{\nu}_0$, so liefert die Kette $n-1$ Frequenzen im Intervall $\tilde{\nu}_0\sqrt{1-\cos\vartheta}$ bis $\nu_0\sqrt{1+\cos\vartheta}$. Sind zwei endständige Fremdatome vorhanden, so liegen die Frequenzen im gleichen Intervall, wenn Gleichung (55) erfüllt ist, andernfalls liegen eine oder zwei Frequenzen außerhalb. Das Nichterfülltsein von Gleichung (55) ist gleichzeitig die Bedingung dafür, daß Frequenzen auftreten, die den Bindungen der Fremdatome an die Kette zugeschrieben werden können.

Knickschwingungen der Kettenmoleküle.

Bei den bisherigen Überlegungen sind die Knickschwingungen der Ketten noch ganz außer acht geblieben. Im Potential wurden noch keine Glieder mitgeführt, die den bei der Änderung des Valenzwinkels auftretenden Kräften entsprechen.

Demgemäß lieferte unser Modell für die den Knickschwingungen zukommenden Freiheitsgrade einfach die Frequenzen Null. Nach dem früher Gesagten wissen wir zunächst noch nicht einmal, ob die vorläufig als Knickschwingungen bezeichneten Bewegungen überhaupt Schwingungen sind. In dem Augenblick, in dem wir in das Potential Glieder

$$\Delta c_i \Delta\vartheta_i \tag{56}$$

einbringen, treten zwei Fragen auf:

1. Wie wird durch diese Zusätze die bisherige Untersuchung über die Valenzschwingungen beeinträchtigt? und
2. entstehen durch diese Glieder neue Normalschwingungen und neue Frequenzen?

Die erste Frage läßt sich ziemlich leicht beantworten. Wenn die Koeffizienten c_i klein sind gegenüber den Koeffizienten b_i des Ansatzes (30), so wird an den Überlegungen bezüglich der Valenzschwingungen im Prinzip nichts geändert. Natürlich treten an den Frequenzen kleine Abänderungen auf, die zum Betrag der Frequenz sich größenordnungsmäßig wie $c_i : b_i$ verhalten. Für die Schwingungsbilder selbst gilt entsprechendes. Schwieriger ist die zweite Frage. Um Klarheit über das Wesen einer Knickschwingung zu schaffen, diskutieren wir jetzt ein Modell, das aus drei gleichen Atomen besteht und dessen Potential durch

$$U = U_0 + b(r_1 - d)^2 + b(r_2 - d)^2 + c\Delta\vartheta^2$$

beschrieben sei.

Legt man die x-Achse eines Koordinatensystems durch die Atome 1 und 2, die xy-Ebene durch alle drei Atome, so ist

$$\left.\begin{aligned} U = U_0 &+ b(x_2 - x_1)^2 + b\left[(x_3 - x_2)\cos\vartheta + (y_3 - y_2)\sin\vartheta\right]^2 \\ &+ \frac{c}{d^2}\left[(x_3 - x_2)\sin\vartheta + y_2 - y_1 + (y_2 - y_3)\cos\vartheta\right]^2. \end{aligned}\right| \tag{57}$$

Die Säkulargleichung

	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
x_1	$b - m\lambda$	$-b$	0	0	0	0
x_2	$-b$	$b + b\cos^2\vartheta + \frac{c}{d^2}\sin^2\vartheta - m\lambda$	$-b\cos^2\vartheta - \frac{c}{d^2}\sin^2\vartheta$	$\frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$\left(b - \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta - \frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$\left(-b + \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta$
x_3	0	$-b\cos^2\vartheta - \frac{c}{d^2}\sin^2\vartheta$	$b\cos^2\vartheta + \frac{c}{d^2}\sin^2\vartheta - \lambda m$	$-\frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$\left(-b + \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta + \frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$\left(b - \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta$
y_1	0	$\frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$-\frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$\frac{c}{d^2} - m\lambda$	$-\frac{c}{d^2} - \frac{c}{d^2}\cos\vartheta$	$\frac{c}{d^2}\cos\vartheta$
y_2	0	$\left(b - \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta - \frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$\left(-b + \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta + \frac{c}{d^2}\sin\vartheta$	$-\frac{c}{d^2} - \frac{c}{d^2}\cos\vartheta$	$b\sin^2\vartheta + \frac{c}{d^2} + \frac{c}{d^2}\cos^2\vartheta + \frac{2c}{d^2}\cos\vartheta - m\lambda$	$-b\sin^2\vartheta - \frac{c}{d^2}\cos^2\vartheta - \frac{c}{d^2}\cos\vartheta$
y_3	0	$\left(-b + \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta$	$\left(b - \frac{c}{d^2}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta$	$\frac{c}{d^2}\cos\vartheta$	$-b\sin^2\vartheta - \frac{c}{d^2}\cos^2\vartheta - \frac{c}{d^2}\cos\vartheta$	$b\sin^2\vartheta + \frac{c}{d^2}\cos^2\vartheta - m\lambda$

(58)

(Der Raumersparnis wegen sind die zur Koordinate z gehörigen Spalten und Zeilen weggelassen.)

liefert unserer Erwartung entsprechend zunächst sechs verschwindende Wurzeln, die der Translation und Rotation des ganzen Modells zugehören.

Nach Abtrennung dieser Wurzeln hinterbleibt:

$$\begin{vmatrix} 2b + b\cos\vartheta - m\lambda & 0 & 2b - b\cos\vartheta - m\lambda \\ 0 & \frac{4c}{d^2}\cos\vartheta + \frac{c}{d^2} + \frac{c}{d^2}\cos^2\vartheta - m\lambda\cos\vartheta & -2c\sin\vartheta \\ 2b + b\cos\vartheta - m\lambda & 2b\sin\vartheta + b\sin\vartheta\cos\vartheta - m\lambda\sin\vartheta & -2b + b\cos\vartheta + m\lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{59}$$

Für $c = 0$ liefert (59) die Wurzeln:

$$\lambda = \frac{2b}{m} \pm \frac{b}{m}\cos\vartheta$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (48). Für $c \neq 0$ hat man die Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned} m\lambda &= 2b + b\cos\vartheta \\ m\lambda &= b\left(1 - \frac{1}{2}\cos\vartheta\right) + \frac{2c}{d^2}\left(1 + \frac{1}{2}\cos\vartheta\right) \pm \sqrt{\left[b\left(1 - \frac{1}{2}\cos\vartheta\right) + \frac{2c}{d^2}\left(1 + \frac{1}{2}\cos\vartheta\right)\right]^2 - \frac{6bc}{d^2}} \end{aligned}\right| \quad (60)$$

Für kleine c ergibt dies für das negative Zeichen der Wurzel:

$$\left.\begin{aligned} m\lambda &= 2b(1 - \tfrac{1}{2}\cos\vartheta) \\ &+ \frac{4c}{d^2}(1 + \tfrac{1}{2}\cos\vartheta) - \frac{3c}{d^2(1 - \frac{1}{2}\cos\vartheta)} \end{aligned}\right| \quad (61\,a)$$

oder

$$m\lambda = \frac{3c}{d^2(1 - \frac{1}{2}\cos\vartheta)}. \quad (61\,b)$$

Für $\vartheta = 0$ erhält man selbstverständlich die Formeln (19), für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ einfach $3c/d^2$.

Wenn wir jetzt versuchen, die eben entwickelte Methode auf eine Kette von 4 Atomen anzuwenden, so treten eigentümliche Schwierigkeiten auf. Um unnötige Komplikationen zu vermeiden, rechnen wir mit einem Valenzwinkel von 90°. Das Koordinatensystem sei so gewählt, daß die x-Achse in die Verbindungslinie der beiden mittleren Atome (2 und 3) fällt. Die xy-Ebene gehe durch die Atome 1, 2 und 3. Die Verbindungslinie der Atome 3 und 4 sei gegen die xy-Ebene um den Winkel φ geneigt. Für das Potential ergibt sich dann:

$$\left.\begin{aligned} U = U_0 &+ b(y_1 - y_2)^2 + b(x_3 - x_2)^2 + b[(y_4 - y_3)\cos\varphi + (z_4 - z_3)\sin\varphi]^2 \\ &+ \frac{c}{d^2}[x_2 - x_1 + y_2 - y_3]^2 + \frac{c}{d^2}[x_4 - x_3 + (y_3 - y_2)\cos\varphi + (z_3 - z_2)\sin\varphi]^2. \end{aligned}\right| \quad (62)$$

Dieser Ansatz führt zu einer 12reihigen Säkulardeterminante, die wir hier nicht anführen, um Platz zu sparen. Man kann sofort drei Wurzeln $\lambda = 0$ für die Schwerpunktsbewegung abtrennen und erhält dann eine 9reihige Determinante.

Neunreihige Säkulardeterminante nach Abtrennung der Schwerpunktsbewegung.

$$\begin{vmatrix}
\frac{c}{d^2} - m\lambda & b - \frac{c}{d^2} & \frac{c}{d^2} & 0 & -\frac{c}{d^2} & -\frac{c}{d^2}\cos\varphi & 0 & 0 & -\frac{c}{d^2}\sin\varphi & 0 \\
-\frac{c}{d^2} & 2b + \frac{c}{d^2} - m\lambda & \frac{c}{d^2} & 0 & \frac{c}{d^2} & -\frac{c}{d^2}\cos\varphi & 0 & 0 & -\frac{c}{d^2}\sin\varphi & 0 \\
0 & b & \frac{2c}{d^2} - m\lambda & 0 & -\frac{2c}{d^2}\cos\varphi & & 0 & 0 & -\frac{2c}{d^2}\sin\varphi & 0 \\
-\frac{c}{d^2} & \frac{c}{d^2} & -\frac{c}{d^2}\cos\varphi & b - m\lambda & -b + \frac{c}{d^2} + \frac{c}{d^2}\cos^2\varphi & b\cos^2\varphi & 0 & \frac{c}{d^2}\sin\varphi\cos\varphi & b\sin\varphi\cos\varphi & \\
-\frac{2c}{d^2} & \frac{2c}{d^2} & -\frac{2c}{d^2}\cos\varphi & -b & b + \frac{2c}{d^2} - m\lambda + \frac{2c}{d^2}\cos^2\varphi & b\cos^2\varphi & 0 & \frac{2c}{d^2}\sin\varphi\cos\varphi & b\sin\varphi\cos\varphi & \\
-\frac{c}{d^2} & \frac{c}{d^2} & -\frac{c}{d^2}\cos\varphi & 0 & \frac{c}{d^2} + \frac{c}{d^2}\cos^2\varphi & 2b\cos^2\varphi - m\lambda & 0 & \frac{c}{d^2}\sin\varphi\cos\varphi & 2b\sin\varphi\cos\varphi & \\
0 & 0 & -\frac{c}{d^2}\sin\varphi & 0 & \frac{c}{d^2}\sin\varphi\cos\varphi & b\sin\varphi\cos\varphi & -m\lambda & \frac{c}{d^2}\sin^2\varphi & b\sin^2\varphi & \\
0 & 0 & -\frac{2c}{d^2}\sin\varphi & 0 & \frac{2c}{d^2}\sin\varphi\cos\varphi & b\sin\varphi\cos\varphi & 0 & \frac{2c}{d^2}\sin\varphi - m\lambda & b\sin^2\varphi & \\
0 & 0 & -\frac{c}{d^2}\sin\varphi & 0 & \frac{c}{d^2}\sin\varphi\cos\varphi & 2b\sin\varphi\cos\varphi & 0 & \frac{c}{d^2}\sin^2\varphi & 2b\sin^2\varphi - m\lambda &
\end{vmatrix} \quad (63)$$

Bei dieser ist noch eine Wurzel $\lambda = 0$ sichtbar, und man trennt ohne Schwierigkeit noch zwei weitere solche Wurzeln ab, so daß für Translation und Rotation im ganzen 6 Wurzeln $\lambda = 0$ herauskommen. Schließlich zeigt sich aber, daß auch für die sog. freie Drehbarkeit (Änderungen des Winkels φ) noch eine letzte Wurzel $\lambda = 0$ auftritt. Dies ist an sich zu erwarten, da der Winkel φ im Potential nur scheinbar infolge unserer besonderen Koordinatenwahl enthalten ist. Schreiben wir für das Potential

$$U = U_0 + b(r_{12} - d)^2 + b(r_{23} - d)^2 + b(r_{34} - d)^2 + c\Delta\vartheta_2^2 + c\Delta\vartheta_3^2,$$

so ist der Winkel φ in ihm nicht enthalten.

Nach Abtrennung dieser 7 Wurzeln, die zu uneigentlichen Schwingungen gehören, bleibt noch eine 5reihige Säkulardeterminante zurück, die nunmehr die Frequenzen der drei Valenzschwingungen und der zwei Knickschwingungen bestimmt. Man findet für eine der Valenzschwingungen noch exakt die Wurzel $m\lambda = 2b$, und nach deren Abtrennung nimmt die Determinante endlich die Form

$$\begin{vmatrix} c & c & 0 & 2a - m\lambda \\ -c & c\cos\varphi & 2a - m\lambda & (2a - m\lambda)\cos\varphi \\ c + c\cos\varphi & -2c + m\lambda & a - a\cos\varphi - m\lambda & 2a - 2m\lambda - a\cos^2\varphi \\ 4c - c\cos^2\varphi - m\lambda & -c\cos\varphi & -a + a\cos\varphi - m\lambda\cos\varphi & a - m\lambda\cos\varphi \end{vmatrix} = 0 \quad (64)$$

an. Setzt man $\lambda = 0$ oder $\lambda = 2b/m$, so verschwindet die Determinante bis auf Glieder von der Größenordnung c^2/d^4. Ist b groß gegen c/d^2, so kann man die Wurzeln in der Nähe von Null und $2b/m$ näherungsweise berechnen, indem man alle Glieder von höherer Ordnung als c^2 vernachlässigt.

Für die zu den Knickschwingungen gehörigen Wurzeln in der Nähe von Null gibt dies:

$$\begin{vmatrix} \frac{c}{d^2} & \frac{c}{d^2} & 0 & 2b \\ -\frac{c}{d^2} & \frac{c}{d^2}\cos\varphi & 2b & 2b\cos\varphi \\ \frac{c}{d^2} + \frac{c}{d^2}\cos\varphi & -\frac{2c}{d^2} + m\lambda & b - b\cos\varphi & 2b - b\cos^2\varphi \\ \frac{4c}{d^2} - \frac{c}{d^2}\cos^2\varphi - m\lambda & -\frac{c}{d^2}\cos\varphi & -b + b\cos\varphi & b \end{vmatrix} = 0 \quad (65)$$

mit den Wurzeln:

$$m\lambda = \frac{c}{d^2}(3 - \tfrac{1}{2}\cos^2\varphi) \pm \frac{c}{d^2}(\tfrac{1}{2} + \cos\varphi). \quad (65a)$$

Die Fig. 9 zeigt die $m\lambda$ in Abhängigkeit von φ als Radiusvektor aufgezeichnet. Wie man sieht, hängt die Frequenz der Knickschwingung vom Winkel φ, d. h. von der geometrischen Konfiguration des Moleküls ab. Bevor wir zur Diskussion dieses merkwürdigen Ergebnisses schreiten, untersuchen wir noch die Wurzeln in der Nähe von $2b/m$. Hier erhalten wir:

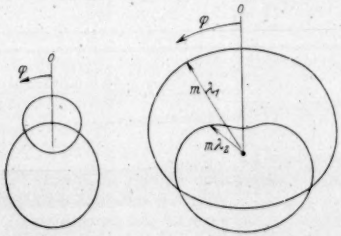


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 9. $m\lambda$ für die Knickschwingung in Abhängigkeit von φ.

Fig. 10. $\delta = m\lambda - 2b$ für die Valenzschwingungen in Abhängigkeit von φ.

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & c & 0 & -\delta \\ -c & c\cos\varphi & -\delta & -\delta\cos\varphi \\ 0 & 2b & -b - b\cos\varphi & -2b - b\cos^2\varphi \\ -2b & 0 & -b - b\cos\varphi & b - 2b\cos\varphi \end{vmatrix} = 0 \quad (66)$$

wobei $\delta = m\lambda - 2b$ ist.

Die Wurzeln dieser Gleichung sind:

$$\delta = \frac{c}{d^2} + \frac{c}{2d^2}\cos^2\varphi \pm \left(\frac{c}{d^2}\cos\varphi + \frac{c}{2d^2}\right). \quad (66a)$$

In der Fig. 10 sind die Werte δ analog zu Fig. 9 aufgezeichnet.

Unser Modell liefert bei der Anwendung des gewohnten Verfahrens zur Ermittelung der

Normalschwingungen ein sehr unbefriedigendes Resultat. Sogar die Frequenzen der Valenzschwingungen sind von dem Winkel φ abhängig. Da aber dieser Winkel keinen festen Wert hat, sondern sich mit der Zeit ändert, können die Valenzschwingungsfrequenzen nur grob bestimmt werden. Ja, ihre Bestimmung ist nicht genauer als bei Vernachlässigung der Glieder

$$c\Delta\vartheta^2$$

im Potential. Da eine Schwingung mit veränderlicher Frequenz keine Schwingung mehr ist, kann auch die Übertragung der klassischen Betrachtung in die Wellenmechanik nicht mehr durchgeführt werden. Die Valenzschwingungen dürfen nur in dem Maße und unter der Bedingung überhaupt als Schwingungen angesehen werden, als die Frequenzen der Knickschwingungen gleich Null gesetzt werden dürfen.

Noch beunruhigender ist das Resultat bei den Knickschwingungen selbst. Hier erhalten wir die Frequenzen

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{1}{2\pi d}\sqrt{7c - c\cos^2\varphi + 2c\cos\varphi}$$

$$\tilde{\nu}_2 = \frac{1}{2\pi d}\sqrt{5c - c\cos^2\varphi - 2c\cos\varphi}\,.$$

Das einzige, was sich hier sagen läßt, ist, daß die Frequenzen der Knickschwingungen klein sind gegenüber den Frequenzen der Valenzschwingungen oder noch genauer, daß die Knickschwingungen uneigentliche Schwingungen sind. Jetzt wissen wir, daß die Bewegungen, die wir bisher als Knickschwingungen bezeichneten, auch nicht näherungsweise als Schwingungen angesehen werden dürfen.

Selbstverständlich ergeben sich aus der Schrödinger-Gleichung auch für die Knickungen irgendwelche Eigenwerte und für das Spektrum entsprechende Frequenzen. Über die Eigenwerte wissen wir aber nur, daß unter ihnen auch kleine sind und daß sie auch nicht näherungsweise eine äquidistante Folge bilden. Über das Spektrum kann ohne genaue Untersuchung nur gesagt werden, daß es auch nicht näherungsweise durch Grundfrequenzen und Oberschwingungen gedeutet werden kann und daß die Auswahlregeln gänzlich andere sein müssen als bei der Schwingung.

Die starke Abhängigkeit der „Knickschwingungen" von dem zur inneren Rotation gehörigen Winkel φ kann auch als eine enge Kopplung zwischen den zu den Koordinaten φ und ϑ gehörigen Bewegungen aufgefaßt werden. Hieraus ergibt sich wieder sofort, daß auch zur Koordinate φ keine wirkliche Rotation gehört, sondern daß es sich hier um etwas handelt, das weder Schwingung noch Rotation ist.

Durch die vorangegangenen Erörterungen konnte zwar nichts Positives über den Charakter der Knickungen und freien inneren Drehungen eines Kettenmoleküls ermittelt werden, es konnte aber der naheliegende Irrtum, daß es sich hier um Schwingungen oder Rotationen handele, widerlegt werden.

Ringmoleküle.

Ringmoleküle können ganz ähnlich wie Kettenmoleküle behandelt werden. Wir konstruieren dazu folgendes Modell: n Atome mögen einen einfachen Ring bilden, indem jedes Atom an das vorhergehende gebunden ist und das letzte wieder an das erste. Diesem Modell entsprechen die Zykloparaffine, bei denen allerdings an Stelle der Atome die CH_2-Gruppen treten müßten. Die bei Abstandsänderungen aneinandergebundener Atome auftretenden Kräfte werden im Potential durch Glieder

$$b(r_i - d_i)^2 = bl_i^2$$

berücksichtigt. Die bei der Änderung der Valenzwinkel auftretenden Kräfte führen wir im Potential nicht, da wir uns bereits von der Aussichtslosigkeit überzeugt haben, diesen Winkeländerungen „Knickschwingungen" zuzuordnen. Solche Kräfte beziehen wir nur insofern in unsere Überlegung ein, als sie dafür sorgen, daß die Valenzwinkel in der Nähe eines bestimmten Winkels bleiben. Da wir diese Kräfte im übrigen unbeachtet lassen, braucht es uns auch nicht zu stören, daß bei einem Ring aus rein geometrischen Gründen die Winkel ϑ nicht ganz beliebig sein dürfen, wenn wirklich ein geschlossener Ring zustande kommen soll. Analog zum Gleichungssystem (47) erhalten wir:

$$-m\lambda l_i = b\left[-2l_i + \cos\vartheta\,(l_{i+1} + l_{i-1})\right] \quad (67\,\mathrm{a})$$

$$-m\lambda l_1 = b\left[-2l_1 + \cos\vartheta\,(l_2 + l_n)\right] \quad (67\,\mathrm{b})$$

$$-m\lambda l_n = b\left[-2l_n + \cos\vartheta\,(l_{n-1} + l_1)\right]. \quad (67\,\mathrm{c})$$

Setzt man $l_i = \sin(i\beta + \delta)$, so geht Gleichung (67a) in

$$m\lambda = 2b(1 - \cos\vartheta\cos\beta) \quad (68\,\mathrm{a})$$

über. Die Gleichungen (67b, c) liefern indessen:

$$\sin\delta = \sin(n\beta + \delta) \quad (68\,\mathrm{b})$$

$$\cos\delta = \cos(n\beta + \delta)\,. \quad (68\,\mathrm{c})$$

Es zeigt sich also, daß δ keinen Beschränkungen unterliegt, während

$$n\beta = 2\pi r\,; \quad \beta = \frac{2\pi r}{n}$$

ist. Für $\cos\beta$ erhält man hieraus n Werte, die aber zum Teil paarweise zusammenfallen, und zwar bei geradem n lauter doppelte in der Zahl

$n/2$; bei ungeradem n nur $\frac{n-1}{2}$ doppelte Werte und einen einfachen Wert.

Die Frequenzen

$$\nu_r = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}\left(1-\cos\vartheta\cos\frac{2\pi r}{n}\right)}$$

sind also alle entartet und fallen mit

$$\nu_{n-r} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{b}{m}\left(1-\cos\vartheta\cos\frac{2\pi(n-r)}{n}\right)}$$

zusammen.

Auch bei Ringmolekülen tritt das für die Kettenmoleküle charakteristische Intervall auf, in welchem je nach der Kettenlänge mehr oder weniger Frequenzen Platz finden. Es besteht nur der kleine Unterschied, daß bei Ringen wegen des Zusammenfallens jeweils zweier Frequenzen dieses Intervall nur halb so viele Einzelfrequenzen enthält.

Hieran würde sich jetzt eine Untersuchung darüber schließen müssen, wie sich ein Fremdatom im Ring auswirkt. Die Überlegung kann genau auf die gleiche Weise durchgeführt werden wie bei einer offenen Kette und muß deshalb auch zu einem ganz analogen Resultat führen.

Ungleiche Atome.

Wir müssen uns schließlich noch die Frage vorlegen, inwieweit die geschilderten Verhältnisse dadurch hervorgerufen werden, daß die Atome der Ketten oder Ringe alle mit Ausnahme eines oder zweier gleich sind. Die Durchrechnung des Problems wird jedenfalls erst hierdurch möglich. Man könnte vielleicht denken, daß die geschilderten Gesetzmäßigkeiten durch Resonanz entstehen. Das ist aber ganz sicher nicht der Fall. Unter Resonanzwirkung würden wir Gesetzmäßigkeit verstehen, die eine geringfügige Verschiedenheit der Atome sofort durch den Übergang zu ganz wesentlich veränderten Gesetzen beantworten würden. Betrachten wir Ketten oder Ringe, die nur aus wenig verschiedenen Atomen bestehen, so werden sich die Frequenzen etwas verändern, aber die Frequenzänderung wird nicht unverhältnismäßig groß zur Verschiedenheit der Atome sein. Wir können deshalb qualitativ die Ergebnisse, mit Vorsicht natürlich, auch auf Moleküle mit ungleichen Atomen anwenden. Gerade die Diskussion der Kette mit endständigen Fremdatomen zeigt, wie groß die Ungleichheit sein darf, ohne daß die für die homogene Kette geltenden Gesetze ganz verloren gehen.

Karlsruhe, Theoretisch-Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 4. Dezember 1935.)

Besprechungen.

E. Thienhaus, Das akustische Beugungsgitter und seine Anwendung zur Schallspektroskopie. 8°. 59 S. Mit 21 Abbildungen. Leipzig 1935. J. A. Barth. RM 2,40.

Die Geräuschanalyse hat für akustische Untersuchungen außerordentliche Bedeutung erlangt. Die mit elektrischen Filtern arbeitenden Methoden versagen, sobald schnell veränderliche Vorgänge analysiert werden sollen, da die Einschwingzeit der Filter keine genügend schnelle Abtastung des Spektrums mehr zuläßt. Der Verfasser beschreibt hier eine der optischen Spektroskopie vollkommen analoge Methode, der dieser Mangel nicht anhaftet. Der zu analysierende Schall wird einem Ultraschall von 30000—50000 Hz überlagert, der von einem Bändchenlautsprecher abgestrahlt wird und auf ein Konkavgitter fällt. Das Spektrum wird mit einem besonders kleinen Kondensatormikrophon abgetastet. Die Berechnung des Gitters, die wegen der von der Optik sehr verschiedenen Verhältnisse punktweise geschehen muß, wird genau durchgeführt. Die prinzipiellen Vor- und Nachteile der neuen Methode werden genau diskutiert, ebenso die der vom Verfasser untersuchten Anordnung anhaftenden Mängel und die Möglichkeiten ihrer Beseitigung. Die Arbeit bildet die Grundlage für den Ausbau der wichtigen und physikalisch sehr interessanten Methode. H. Ramm.

Nachrichten.

Prof. Dr. Ivan Plotnikow, Zagreb, hielt **Vorträge über „Ultrarotphotographie und ihre Anwendungen in Medizin, Biologie, Archäologie, Kriminalistik usw."** an der Universität Graz am 8. Februar 1936, in der Hauptjahresversammlung der Photographischen Gesellschaft in Wien am 11. Februar 1936 und an der Universität Innsbruck am 15. Februar 1936.

Habilitiert: An der Deutschen Universität Prag Dr. Walter Glaser für theoretische Physik.

Ernannt: Die Dozenten für Physik Dr. Walter Wessel (Universität Jena) und Dr. Alfons Bühl (Technische Hochschule Karlsruhe) zu a. o. Professoren an den gleichen Hochschulen, der Assistent an der Landessternwarte in Heidelberg Dr. Bruno Thüring zum Observator bei der Sternwarte des Staates in München, der Dozent für Mathematik an der Universität Frankfurt a. M. Professor an der Purdue University Lafayette Dr. Wilhelm Maier zum Dozenten an der Universität Freiburg i. Br., der Dozent an der Universität Palermo Dr. Emilio Segrè zum a. o. Professor für Experimentalphysik an derselben Hochschule, der Dozent für Wirtschaftschemie an der Technischen Hochschule Aachen Dr.-Ing. habil. Albert Sulfrian zum a. o. Professor ebenda, der nichtplanmäßige a. o. Professor an der Universität Rostock Dr. Paul Kunze zum ord. Professor der Physik ebendaselbst, Dr. H. Frieser zum a. o. Professor für Photographie an der Technischen Hochschule Dresden.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Hermann Diesselhorst.

Gestorben: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Oslo Dr. Alf Guldberg, der frühere ord. Professor der Chemie an der Tierärztlichen Hochschule in Dresden Geh. Medizinalrat Dr. Hermann Kunz-Krause.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Leipzig. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. IV. Vj. 1935: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.